

Bestimmung der spezifischen Wärme unter hohem Druck und Messungen am Materialsystem $\text{CePd}_2(\text{Al,Ga})_3$

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von
Helmut Neemann
aus Aurich

1. Referent: Prof. Dr. A. Eichler
2. Referent: Prof. Dr. J. Hesse
Eingereicht am: 31.10.2002
Disputation am: 20.01.2003

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

H. Neemann, A. Eichler, S. Süllo, J.A. Mydosh: „Search for a quantum critical point in $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ by specific heat measurements under pressure“

Erscheint in Acta Physica Polonica B

Tagungsbeiträge:

H. Neemann, A. Eichler: „Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ “, (Poster) Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 2002

H. Neemann, A. Eichler, S. Süllo, J.A. Mydosh: „Search for a quantum critical point in $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ by specific heat measurements under pressure“, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES), Krakau, Polen 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Schwere Fermionen	7
2.1	Kondo-Effekt	7
2.2	RKKY-Wechselwirkung und Grundzustand	9
2.3	Einfluss von Druck auf den Grundzustand	11
2.4	Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten und Quantenkritischer Punkt	12
2.4.1	Einzelionenmodelle	13
2.4.2	Quantenkritischer Punkt	13
3	Experimentelles	17
3.1	Der ^3He -Kryostateneinsatz	17
3.1.1	Technische Anforderungen	17
3.1.2	Entwurf	18
3.1.3	Bau	25
3.2	Drucktechnik	31
3.3	Präparation	35
3.4	Kalorimetrie mit der Relaxationsmethode	40
3.4.1	Ein nicht ideal angekoppeltes Thermometer	41
3.4.2	Einfluss der elektronischen Integration	42
3.4.3	Vergleich mit Messdaten	43
3.5	Messablauf	44
3.6	Auswertung und Fehlerbetrachtung	46
3.6.1	Temperatur	46
3.6.2	Spezifische Wärme	47
3.6.3	Druck	49

4	Das Materialsystem $\text{CePd}_2(\text{Al,Ga})_3$	51
4.1	CePd_2Al_3	51
4.2	CePd_2Ga_3	57
4.3	Quasibinäre Legierungen $\text{CePd}_2(\text{Al,Ga})_3$	61
5	Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3	67
5.1	Messergebnisse	67
5.1.1	Ergebnisse bei Normaldruck	67
5.1.2	Messungen unter Druck	70
5.2	Auswertung und Diskussion	72
5.2.1	Tieftemperatur-Anomalie	72
5.2.2	Spezifische Wärme unter Druck	75
6	Spezifische Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$	85
6.1	Messergebnisse	85
6.1.1	Ergebnisse bei Normaldruck	85
6.1.2	Spezifische Wärme unter Druck	86
6.2	Auswertung und Diskussion	88
6.2.1	Ordnungstemperatur und Ordnungscharakter	88
6.2.2	Kondo-Temperatur	92
6.2.3	Entropie	94
6.2.4	NFL-Verhalten und Quantenkritischer Punkt	95
6.2.5	Vergleich mit CePd_2Al_3	98
7	Zusammenfassung und Ausblick	101
A	Rechnungen	103
A.1	Die Relaxation	103
A.2	Das Anfangswertproblem	105
A.3	Die Berechnung von ΔT	106
A.4	Die Temperaturerhöhung	108
A.5	Die Integrationszeit	109

1 Einleitung

Seitdem Andres, Graebner und Ott [1] im Jahre 1975 durch Messungen der spezifischen Wärme, der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes das ungewöhnliche Tieftemperaturverhalten der intermetallischen Verbindung CeAl_3 entdeckt haben, stellt die Erforschung dieser neuen Materialklasse einen der interessantesten Bereiche der Festkörperforschung dar. Diese Materialien zeichnen sich bei tiefen Temperaturen durch einen im Vergleich zu normalen Metallen deutlich erhöhten Sommerfeldkoeffizienten γ , den linearen Beitrag zur spezifischen Wärme, und eine sehr hohe temperaturunabhängige Suszeptibilität χ aus. Sowohl die großen Werte von γ und χ , als auch ein sehr hoher quadratischer Beitrag zum elektrischen Widerstand sind auf eine ungewöhnlich hohe elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante und damit eine ebenfalls hohe effektive Elektronenmasse m^* zurückzuführen. Diese hohe effektive Masse der Elektronen, die Werte bis zum tausendfachen der freien Elektronenmasse erreichen kann, gab dieser Materialklasse den Namen Schwere-Fermionen-Systeme.

Bei Schwere-Fermionen-Systemen handelt es sich um Metalle, die in hoher Konzentration bestimmte Lanthanide wie Cer oder Aktinide wie Uran enthalten. Diese Elemente haben eine nur unvollständig gefüllte f -Schale, welche ein magnetisches Moment trägt. Die entscheidende Rolle bei der Entstehung der hohen effektiven Massen spielt der Kondo-Effekt. Beruhend auf der Arbeit von Kondo [2] konnte die hohe effektive Elektronenmasse mit der Streuung von Leitungselektronen an den lokalisierten magnetischen Momenten erklärt werden. Dieses zunächst nur für verdünnt in ein Metall eingebrachte magnetische Momente entwickelte Modell wurde später auf konzentrierte, so genannte Kondo-Gitter erweitert. Dies sind Systeme wie das CeAl_3 , bei denen die Atome, welche die magnetischen Momente tragen, auf regulären Gitterplätzen angeordnet sind.

In Schwere-Fermionen-Systemen können unterschiedliche Grundzustände auftreten. Für gewöhnlich wird entweder ein unmagnetischer, ein magnetischer oder ein supraleitender Grundzustand bei tiefen Temperaturen beobachtet. Bemerkenswert ist daher

1 Einleitung

die Koexistenz von Supraleitung und Antiferromagnetismus wie in UPd_2Al_3 beobachtet [3]. Diese Verbindung ordnet bei $T_N=14$ K antiferromagnetisch und wird bei weiterer Verringerung der Temperatur bei $T_C=2$ K schließlich supraleitend. Dabei wurde beim antiferromagnetischen Ordnungsübergang ein großes ordnendes Moment von $0.85\mu_B/\text{U}$ gefunden [4].

Aber auch bei den unmagnetischen Systemen gibt es noch eine Reihe von unbeantworteten Fragen. Viele unmagnetische Schwere-Fermionen-Systeme lassen sich mit dem von Landau entwickelten Modell der Fermi-Flüssigkeiten beschreiben. Dieses Modell besagt, dass sich ein System stark wechselwirkender Elektronen unter bestimmten Bedingungen wie ein System freier Elektronen beschreiben lässt. Die Wechselwirkungen spiegeln sich bei dieser Betrachtungsweise in der stark erhöhten effektiven Masse der Elektronen wieder. Damit gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten wie im Modell freier Elektronen: Eine bei tiefen Temperaturen zu T proportionale spezifische Wärme, eine nahezu von der Temperatur unabhängige Suszeptibilität und ein zu T^2 proportionaler Beitrag zum elektrischen Widerstand. Seit etwa 1991 sind jedoch Schwere-Fermionen-Systeme bekannt, die deutliche Abweichungen von diesem Modell der Fermi-Flüssigkeiten aufweisen [5]. Hier beobachtet man oft einen spezifischen Widerstand proportional zu T^α mit $1 \leq \alpha \leq 1.5$ und eine spezifische Wärme proportional zu $-\log(T)$ oder $-\sqrt{T}$. Diese anomalen Temperaturabhängigkeiten treten oft auf, wenn ein magnetischer Phasenübergang, der in einem Schwere-Fermionen-System beobachtet wird, durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung oder Erhöhung des äußeren Druckes zu immer tieferen Temperaturen verschoben wird und schließlich bei der Temperatur $T = 0$ stattfindet. In diesem Fall wird die Phasenumwandlung nicht mehr von thermischen Fluktuationen, sondern von Quantenfluktuationen bestimmt. Das Auftreten eines solchen Quantenphasenübergangs am so genannten Quantenkritischen Punkt kann das beschriebene ungewöhnliche Verhalten der spezifischen Wärme, der Suszeptibilität oder des elektrischen Widerstandes auch bei Temperaturen größer als $T = 0$ verursachen.

Bemerkenswerterweise sind bisher überhaupt nur wenige ferromagnetische Kondo-Gitter bekannt, und man weiß von noch weniger Kondo-Gittern, dass sie beim Verschwinden der ferromagnetischen Ordnung Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten zeigen [6]. Oft haben ferromagnetische Systeme ein kompliziertes Phasendiagramm und wechseln, wie das CeRu_2Ge_2 , bei Erhöhung des Druckes vor dem Erreichen des Quantenkritischen Punktes von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Ordnung [7]. Es gibt jedoch eine Vielzahl antiferromagnetischer Systeme, in denen ein direkter Übergang von antiferromagnetischer Ordnung zu quantenkritischem Verhal-

ten beobachtet werden kann. Besonderes interessant sind in diesem Zusammenhang die quasibinären Legierungen $\text{CePd}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3$. Die beiden Ursprungssubstanzen CePd_2Al_3 und CePd_2Ga_3 zeigen trotz großer Ähnlichkeiten unterschiedliche Grundzustände, denn CePd_2Al_3 ist antiferromagnetisch und CePd_2Ga_3 ist ferromagnetisch.

Die vorliegende Arbeit soll zum einen der Frage nachgehen, ob die ferromagnetische Legierung $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ (entspricht $x=1/3$) Abweichungen vom Verhalten einer Fermi-Flüssigkeit zeigt und ob sich diese mit dem Auftreten eines Quantenkritischen Punktes erklären lassen, und zum anderen, ob sich weitere und vor allem erhärtete Indizien dafür finden lassen, dass der Charakter der magnetischen Ordnung sich vor Erreichen des Quantenkritischen Punktes ändert. Die Legierung $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ ist eine jener wenigen ferromagnetischen Verbindungen, bei denen Chancen bestehen, den Ordnungsübergang schon mit moderaten Drücken zu $T=0$ zu treiben, da die Temperatur, bei der ferromagnetische Ordnung bei Nulldruck auftritt, mit $T_C = 1.8$ K schon vergleichsweise klein ist.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme ist eine geeignete Methode, um den Ordnungsübergang zu untersuchen, sein Verhalten unter Druck zu beobachten und einen Quantenphasenübergang nachzuweisen. Da die zu untersuchenden Phasenübergänge bei sehr tiefen Temperaturen stattfinden, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein geeigneter Kryostateneinsatz entwickelt, der den Temperaturbereich bis hinab zu 0.3 K für kalorische Messungen zugänglich macht. Im Verlauf der Messungen an $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ hat sich gezeigt, dass die bisher erreichbaren Drücke zu klein sind, um den Phasenübergang zu $T = 0$ zu verschieben. Daher wird eine verbesserte Druckzelle und eine besonderes für kalorische Untersuchungen bei hohen Drücken optimierte Präparations- und Messmethode eingeführt.

Durch diese technischen Maßnahmen konnten die benötigten Drücke und Temperaturen erreicht werden, um im $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ zu einem Quantenkritischen Punkt zu gelangen. Den ausführlichen Ergebnissen zu $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ im Temperaturbereich von 0.3 K bis 6 K und Drücken bis 3 GPa wurden außerdem Resultate am CePd_2Ga_3 zur Seite gestellt.

2 Schwere Fermionen

Es gibt eine Reihe von Prozessen, die das Verhalten von lokalisierte magnetische Momente enthaltenden metallischen Verbindungen beeinflussen. Das Zusammenwirken dieser Prozesse ist bisher kaum verstanden. Hier soll eine kurze Übersicht über die wichtigsten theoretischen Ansätze gegeben werden.

2.1 Kondo-Effekt

Experimentelle Befunde für ein ungewöhnliches Verhalten des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen liegen seit langer Zeit vor [8]. In metallischen Legierungen, die in geringer Konzentration magnetische Ionen enthalten, wurde ein logarithmischer Anstieg des elektrischen Widerstandes mit dem Absenken der Temperatur beobachtet. Dieses Verhalten konnte von J. Kondo 1964 erklärt werden [2]. Kondo hat durch Störungsrechnung höherer Ordnung gezeigt, dass es bei tiefen Temperaturen einen zu $-\ln(T/T_K)$ proportionalen Beitrag zum elektrischen Widerstand gibt. Dieser Widerstandsbeitrag entsteht durch eine mit fallender Temperatur zunehmende Streuung der Leitungselektronen, die durch die lokalisierten Momente der magnetischen Verunreinigungen vermittelt wird. Bei einem solchen Streuprozess wechselwirkt zunächst ein Leitungselektron mit einem lokalisierten Moment mit umgekehrtem Spin, wobei Elektron und lokalisiertes Moment ihren Spin umklappen und damit austauschen. Danach wechselwirkt das lokalisierte Moment in gleicher Weise mit einem zweiten Leitungselektron. Nach diesem kombinierten Streuprozesses ist der Spin des lokalisierten Momentes unverändert, während die beiden Leitungselektronen ihren Spin ausgetauscht haben [9].

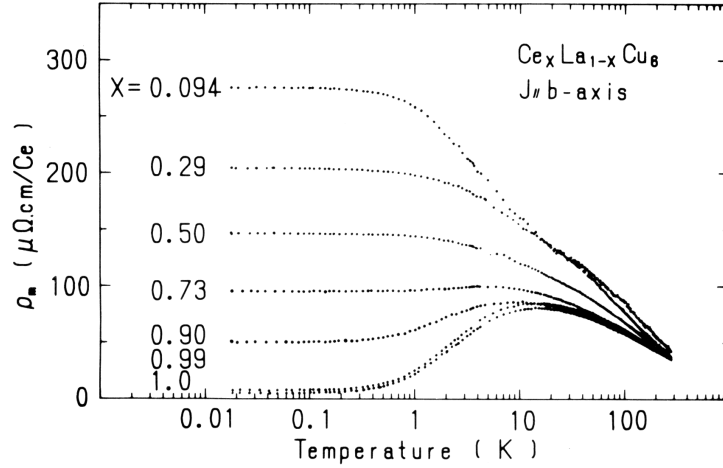
Diese Spin-Flip-Prozesse bewirken die Entstehung einer spinpolarisierten Wolke aus Leitungselektronen, die das lokalisierte Moment umhüllt. Diese Wolke kann das lokalisierte Moment abschirmen. Das Experiment zeigt jedoch, dass der Widerstand bei

Temperaturen $T \ll T_K$ sättigt, während die Berechnungen von Kondo eine logarithmische Divergenz vorhersagen. Erst 1980 gelang es Tsvelick, Wiegmann und Andrei, die exakte Lösung des Kondo-Problems mit Hilfe des Bethe-Ansatzes zu finden und so das Verhalten im gesamten Temperaturbereich zu beschreiben [10]. Eng verbunden mit der beginnenden Abschirmung des lokalisierten Momentes ist die Ausbildung eines scharfen Peaks in der elektronischen Zustandsdichte Z in der Nähe der Fermi-Energie E_F [11]. Diese so genannte ASR (Abrikosov Suhl Resonanz) hat eine Breite von $\Delta \approx k_B T_K$ und liegt im Fall $J = 1/2$ exakt bei E_F . Die Erhöhung der Zustandsdichte bei E_F ist verantwortlich für die großen effektiven Massen m^* , den großen Sommerfeldkoeffizienten γ und die hohe Suszeptibilität χ_{Pauli} dieser Metalle, denn wie das einfache Modell freier Elektronen zeigt, sind m^* , γ und χ_{Pauli} direkt proportional zu $Z(E_F)$.

Die Höhe der ASR wird größer, wenn die Konzentration der magnetischen Momente erhöht wird. Wenn d -Atome als Träger des magnetischen Momentes eingebracht werden, kann es bei der Erhöhung der Konzentration zum direkten Überlapp der das Moment tragenden d -Orbitale kommen. Um die mit diesem direktem Überlapp verbundenen Wechselwirkungen auszuschalten, können Atome eingebracht werden, die ihr Moment auf der $4f$ - oder $5f$ -Schale tragen. Die f -Schalen haben nur eine Ausdehnung von unter 0.3 \AA [12]. Hier kann die Konzentration bis zum Kondo-Gitter, einer intermetallischen Verbindung erhöht werden, ohne dass es zu einem direkten Überlapp der Orbitale kommt.

Das freie Cer, mit seiner $[Xe]4f^26s^2$ -Konfiguration, gibt nach dem Einbau in ein Metall meist drei Elektronen an das Leitungsband ab und besitzt als Ce^{3+} -Ion mit der Konfiguration $[Xe]4f^1$ nur noch ein Elektron auf einer f -Schale. Dieser Zustand hat nach den Hund'schen Regeln einen Gesamtdrehimpuls von $J = 5/2$. Im Kristallfeld eines hexagonalen Gitters wird dieser Grundzustand jedoch in drei Dubletts aufgespalten. Bei tiefen Temperaturen ist nur noch der $J=1/2$ -Zustand besetzt, so dass auch bei vielen Cer-Verbindungen die ASR an der Fermi-Kante liegt.

Die regelmäßige Anordnung der Momente im Kristallgitter führt zu ganz neuen Effekten. Zwar sind die f -Schalen stark lokalisiert, die Elektronenwolke, die das Moment umgibt und es abschirmt, hat jedoch eine deutlich größere räumliche Ausdehnung. Unterhalb einer so genannten Kohärenztemperatur T_{coh} können sich diese Wolken überlappen und wechselwirken [13]. Durch die periodische Anordnung können die überlappenden Wolken ein eigenes schmales Energieband mit sehr großen effektiven Quasiteilchenmassen bilden. Es entstehen mit Bloch-Wellen vergleichbare Zustände, ähnlich wie bei der Streuung von Elektronen am periodischen Gitter, und es kommt zu einer kohärenten Streuung. Daraus folgt eine Verkleinerung des elektrischen Widerstandes:

Abbildung 2.1: Spezifischer Widerstand von $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ (aus [16])

Bei tiefsten Temperaturen ist der Widerstand proportional zu T^2 [14]. Die Quasiteilchen in dem schmalen Energieband wechselwirken nur schwach und können daher im Landau'schen Bild der Fermi-Flüssigkeiten bzw. Fermi-Liquids (FL) beschrieben werden [15]. Daraus folgt ein temperaturunabhängiges γ und χ_{Pauli} und ein $\rho = AT^2$ -Verhalten im Widerstand. Besonders gut zu erkennen ist der Übergang vom verdünnten Kondo-System zum Kondo-Gitter in der Legierung $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ (siehe Abbildung 2.1). Bei geringer Ce-Konzentration ist das typische Verhalten von verdünnten Kondo-Systemen zu erkennen: Der Widerstand steigt im Bereich von 100 K bis 2 K logarithmisch an und sättigt dann. Beim Übergang zum Kondo-Gitter kommt es nach einem Anstieg im Widerstand zum Eintreten von Kohärenz und der Widerstand fällt mit fallender Temperatur.

2.2 RKKY-Wechselwirkung und Grundzustand

Neben der direkten Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Momenten durch Orbitalüberlapp ist auch eine indirekte RKKY-Wechselwirkung möglich. Die RKKY-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten wird über das Elektronengas der Leitungselektronen vermittelt. Von Ruderman und Kittel wurde dieses Modell für die Wechselwirkung zwischen zwei Kernmomenten vorgeschlagen [17] und von Kasuya [18] und Yosida [19] für elektronische d -Momente erweitert.

Wird ein lokalisiertes Moment in ein Metall eingebracht, schirmen die Leitungselektronen das Moment teilweise ab. Dabei stellt sich eine oszillatorisch vom Abstand

abhängende Polarisation der Spins der Leitungselektronen ein. Dieser Vorgang ist vergleichbar mit der Entstehung von Friedel-Oszillationen bei der Abschirmung von lokalisierten elektrischen Ladungen durch Leitungselektronen. Diese Spinpolarisation kann von einem benachbarten Moment wahrgenommen werden und zu magnetischer Ordnung führen.

Der Wechselwirkungsparameter J_{RKKY} ist näherungsweise proportional zu $\cos(k_F r)/r^3$, wobei mit r der Abstand der Momente und mit k_F der Fermi-Wellenvektor bezeichnet ist. Durch den oszillatorischen Charakter der Wechselwirkung ist je nach Abstand der Momente ein positiver (ferromagnetischer) oder negativer (antiferromagnetischer) Wechselwirkungsparameter J_{RKKY} möglich.

Damit gibt es zwei konkurrierende Wechselwirkungen: Die RKKY-Wechselwirkung, die eine magnetische Kopplung bewirkt, und die Kondo-Wechselwirkung, die einer Ordnung durch Abschirmung der Momente entgegen wirkt. Doniach hat beide Mechanismen zu einem Phasendiagramm zusammengefasst [20]. Möglich ist dies durch den Vergleich der charakteristischen Energie des Kondo-Effektes

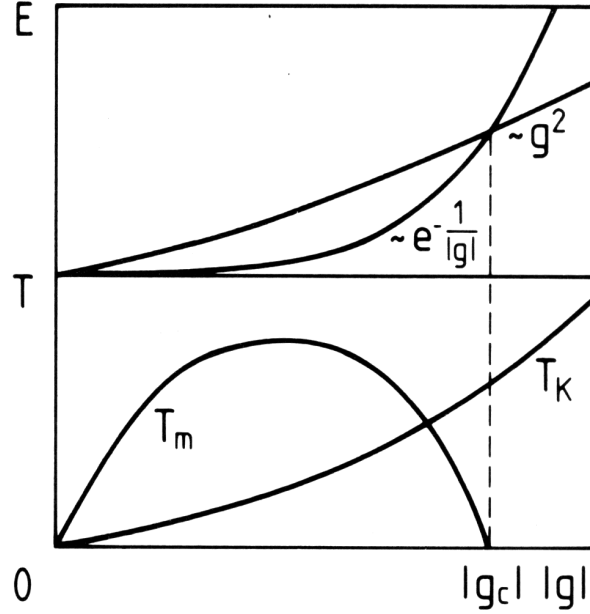
$$k_B T_K \propto \frac{1}{Z(E_F)} \exp\left(\frac{1}{|J_K| Z(E_F)}\right) \quad (2.1)$$

mit der der RKKY-Wechselwirkung

$$k_B T_{\text{RKKY}} \propto J_{\text{RKKY}}^2 Z(E_F). \quad (2.2)$$

Unter der Voraussetzung, dass für die Austauschintegrale $J_{\text{RKKY}} = J_K = J$ gilt, kommt Doniach bei der Untersuchung einer linearen Spin-Kette zu dem in Abbildung 2.2 gezeigten Phasendiagramm. Für kleine $g = JZ(E_F)$ liegen lokalisierte Momente vor, die kaum durch den Kondo-Effekt abgeschirmt werden. Wird das Austauschintegral J und damit g erhöht, steigt der Energiegewinn durch eine magnetische Ordnung, vermittelt durch die RKKY-Wechselwirkung, zunächst schneller an, als der Energiegewinn durch den unmagnetischen Kondo-Zustand (Abbildung 2.2 oben). Die Ordnungstemperatur T_m steigt mit wachsendem g an (Abbildung 2.2 unten). Bei weiter steigendem g macht sich bemerkbar, dass die Energieskala der Kondo-Wechselwirkung exponentiell von g abhängt und schneller zu wachsen beginnt. Die Abschirmung der Momente nimmt zu und die Ordnungstemperatur beginnt zu fallen. Nach Erreichen eines kritischen Wechselwirkungsparameters g_c ist schließlich der unmagnetische Grundzustand der energetisch günstigere Zustand, und die Ordnungstemperatur T_m verschwindet. Bei weiterer Erhöhung von g bleibt das System im unmagnetischen Zustand.

Obwohl dieses Modell mit der Annahme $J_{\text{RKKY}} = J_K$ für eine eindimensionale Spin-kette aufgestellt wurde, ist es in der Lage, viele Schwere-Fermionen-Systeme gut zu

Abbildung 2.2: Phasendiagramm nach Doniach mit $g = JZ(E_F)$ (aus [21])

beschreiben. Problematisch ist jedoch die Einordnung konkreter Materialien in dieses Modell, da die Austauschwechselwirkungen nicht experimentell zugänglich sind. Eine Möglichkeit, ein Material in dieses Phasendiagramm einzuordnen ist die Beobachtung der Temperatur des Ordnungsübergangs T_m bei Variation der Austauschwechselwirkung g . So ist zum Beispiel zu erkennen, ob ein Material links oder rechts vom Maximum in T_m liegt, je nachdem ob die Ordnungstemperatur mit steigendem g steigt oder fällt.

2.3 Einfluss von Druck auf den Grundzustand

Eine Möglichkeit, Einfluss auf die Austauschwechselwirkung zu nehmen, ist die Veränderung des Atomabstandes bzw. des Volumens der Einheitszelle. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen: Einmal durch chemischen Druck, also das Ersetzen von Atomen durch möglichst isoelektronische Atome mit kleinerem oder größerem Volumen. Dies kann jedoch mit einer Änderung des Elektronenhaushalts verbunden sein, denn auch wenn ein Atom durch ein anderes aus der gleichen Hauptgruppe mit gleicher Valenzelektronenzahl ersetzt wird, kommen die Valenzelektronen aus einem Orbital mit anderer Hauptquantenzahl und damit anderer Ausdehnung und Hybridisierung. Ein Einfluss auf die Zustandsdichte an der Fermi-Kante ist also nicht ausgeschlossen.

Gleichzeitig wird durch die Substitution von Atomen Unordnung im Kristall geschaffen. Ein Beispiel dafür, dass Unordnung den Grundzustand eines Systems beeinflussen kann, ist CePd_2Al_3 . Hier verhindert offenbar schon eine leicht unterschiedliche Besetzung eines alternativen Al-Platzes die magnetische Ordnung [22]. Bei der Substitution von Atomen ändert man also stets mehrere Parameter im System, und es ist nicht immer möglich, die Einflüsse eindeutig zuzuordnen. Ein anderes Problem ist, dass für jeden „Druckschritt“ eine neue Legierung hergestellt werden muss. Bei der oft schwierigen Metallurgie der Schweren-Fermionen-Systeme können sich die verschiedenen Proben in der Reinheit, der Homogenität oder Kristallqualität unterscheiden, was die Vergleichbarkeit der Daten erschwert.

Eine andere Möglichkeit ist die Erzeugung von physikalischem Druck. Durch physikalischen Druck wird zwar ebenfalls die Bandstruktur des Systems verändert, und damit auch die Zustandsdichte an der Fermi-Kante beeinflusst, die Einflüsse sind aber vergleichsweise klein. Weiter können Messungen bei verschiedenen Drücken an derselben Probe durchgeführt werden, unterschiedliche Probenqualitäten scheiden als Fehlerquelle aus. Durch die geringe Kompressibilität der Metalle ist jedoch in der Regel ein sehr hoher Druck erforderlich, was den experimentellen Aufwand deutlich erhöht. Auch sind unter Druck nicht alle Untersuchungsverfahren anwendbar.

2.4 Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten und Quantenkritischer Punkt

Seit einiger Zeit sind Legierungen bekannt, die große systematische Abweichungen von den Gesetzmäßigkeiten der Fermi-Flüssigkeiten zeigen. Diese Systeme werden als Nicht-Fermi-Flüssigkeiten bzw. Non-Fermi-Liquids (NFL) bezeichnet. Das erste bekannte System war das $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$, welches bei $x = 0.2$ einen temperaturabhängigen Sommerfeldkoeffizienten $\gamma = C/T \propto -\ln(T/T_0)$ zeigt. Auch die Suszeptibilität und der Widerstand zeigen mit $\chi = \chi_0(1 - \beta\sqrt{T})$ bzw. $\rho = \rho_0 + AT$ deutliche Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten [5]. Seit dieser ersten Entdeckung wurden eine Vielzahl von Legierungen gefunden, die ähnliches Verhalten aufweisen [6], und verschiedene Theorien sind entwickelt worden, um dieses Verhalten zu beschreiben.

2.4.1 Einzelionenmodelle

Ein mögliches Einzelionenmodell, welches Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten erklären kann, ist der Mehrkanal-Kondo-Effekt. Hier wird berücksichtigt, dass der lokalisierte Spin S mit Leitungselektronen aus mehreren Bändern wechselwirken kann. Wenn mit n die Zahl der wechselwirkenden Bänder bezeichnet ist, kommt es im Falle $n < 2S$ nur zu einer teilweisen Abschirmung der Momente. Bei $n = 2S$ kommt es zu einer vollständigen Abschirmung des lokalisierten Moments und Fermi-Flüssigkeitsverhalten wird beobachtet. Der Fall $S=1/2$ und $n=1$ beschreibt das einfache Kondo-Problem. Für $n > 2S$ kommt es zu einer Überkompensation des lokalisierten Spins und es werden Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten beobachtet [23]. Für verdünnte Systeme lässt sich dieses Modell lösen und es ergibt sich mit $n=2$ und $S=1/2$ sowohl für die Suszeptibilität χ als auch für C/T eine Proportionalität zu $-\ln(T/T_K)$. Im Widerstand wird ein $\rho = \rho_0 + A\sqrt{T}$ -Gesetz vorhergesagt [24].

Als ein anderes Einzelionenszenario wurde eine Verteilung von Kondo-Temperaturen vorgeschlagen. Besonders bei Legierungsexperimenten kann es durch die statistische Verteilung der Atome zu einer Verteilung verschiedener Austauschkonstanten J kommen. Da die Kondo-Temperatur T_K exponentiell von J abhängt, ist schon bei einer geringen Verschmierung von J eine breite Verteilung von Kondo-Temperaturen die Folge [25]. Ein Beispiel hierfür ist die Uranverbindung UCu_4Pd : Diese Verbindung kristallisiert in der kubischen AuBe_5 -Struktur mit 4 Formeleinheiten pro kubischer Elementarzelle. Dabei gibt es 4 äquivalente Pd-Plätze und 16 Cu-Plätze [26]. Röntgenfeinstrukturuntersuchungen zeigen jedoch, dass etwa 25% der Pd-Atome Cu-Plätze einnehmen. Dies hat, so wird vermutet, aufgrund der unterschiedlichen Umgebungen der Uranplätze eine Verteilung der Kondo-Temperaturen zur Folge [27]. Mit dieser Annahme lassen sich die Suszeptibilität, die spezifische Wärme, μSR - und NMR-Daten beschreiben. So findet sich sowohl in der Suszeptibilität als auch in C/T ein Verlauf proportional zu $-\ln(T)$.

2.4.2 Quantenkritischer Punkt

Ein anderes Phänomen, welches ebenfalls Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten zur Folge hat, ist der so genannte Quantenkritische Punkt. Oft wird ein NFL-Verhalten in der Nähe des Verschwindens einer magnetischen Ordnung im Phasendiagramm beobachtet. Tritt eine Phasenumwandlung bei $T = 0$ auf, sind nicht thermische Fluktuationen die treibende Kraft, sondern Quantenfluktuationen [28].

Phasenübergänge lassen sich in der Nähe der kritischen Temperatur durch einen Ordnungsparameter charakterisieren. Dies ist eine Größe, die in der einen Phase verschwindet und in der anderen Phase von Null verschieden ist. Bei einem magnetischen Phasenübergang ist dies die Magnetisierung. Knapp oberhalb der Ordnungstemperatur ist jedoch nur der thermodynamische Mittelwert der Magnetisierung wirklich Null. Es treten Fluktuationen auf, d.h. es gibt Bereiche, die eine von Null verschiedene Magnetisierung aufweisen. Die Korrelationslänge ξ ist ein Maß für die räumliche Ausdehnung dieser Bereiche. Wenn man sich der kritischen Temperatur T_C nähert, wird die Korrelationslänge ξ immer größer, bis sie bei $T = T_C$ divergiert. In der Nähe von T_C gilt $\xi \propto \delta^{-\nu}$ mit $\delta = |T - T_C|/T_C$. Dabei ist ν der kritische Exponent. Nicht nur die örtliche, sondern auch die zeitliche Ausdehnung der Fluktuationen divergiert bei T_C . Für die Korrelationszeit τ_C gilt $\tau_C \propto \xi^z \propto \delta^{-\nu z}$. Hier ist mit z der dynamische kritische Exponent bezeichnet.

Betrachtet man die typischen Energieskalen der Fluktuationen - bei thermischen Fluktuationen $k_B T$ und bei den Quantenfluktuationen $\hbar\omega_c = \hbar/\tau_C$ - dann folgt aus der Tatsache, dass die Korrelationszeit τ_C bei Annäherung an T_C divergiert, das Verschwinden von \hbar/τ_C . Damit können bei endlicher Temperatur die Quantenfluktuationen bei ausreichend kleinem Abstand zu T_C vernachlässigt werden. Nur wenn der Phasenübergang bei $T = 0$ stattfindet spielen sie eine Rolle. Dann übernimmt ein anderer Kontrollparameter wie etwa der Druck, das Magnetfeld oder die chemische Zusammensetzung die Rolle der Temperatur. Gibt es im System beispielsweise eine Quantenphasenumwandlung bei einem kritischen Druck p_C , so gilt $\delta \propto |p - p_C|/p_C$. Befindet man sich im Phasendiagramm in der Nähe des Quantenkritischen Punktes, gilt also $\delta \approx 0$, so kann bei Absenkung der Temperatur auch bei Temperaturen größer Null der Einfluß des Quantenphasenüberganges beobachtet werden. Denn schon bei einer endlichen Temperatur T , die bestimmt ist durch $k_B T \approx \hbar/\tau_C$, findet ein „crossover“ zu quantenkritischem Verhalten statt.

Die mikroskopischen Ursachen für das Auftreten eines Quantenkritischen Punktes in Schwere-Fermionen-Systemen ist bisher nicht vollständig verstanden [29, 30]. Im wesentlichen gibt es zwei Ansätze für die theoretische Behandlung. Einmal kann man sich dem Quantenkritischen Punkt im Bild der Spin-Fluktuationen nähern. Millis [31] hat, aufbauend auf die Arbeiten von Hertz [32], mit Methoden der Renormalisierungstheorie diesen Ansatz untersucht. Millis erhält für den dynamischen Exponenten z im antiferromagnetischen Fall $z = 2$ und im ferromagnetischen Fall $z = 3$. Damit divergiert die Korrelationszeit schneller als die Korrelationslänge. Hertz hat erkannt, dass dies als Änderung der Dimensionalität des Systems verstanden werden

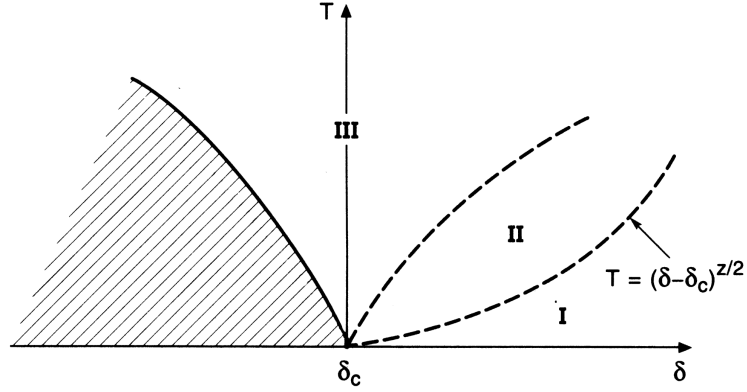


Abbildung 2.3: Phasendiagramm nach Millis. Im schraffierten Bereich tritt magnetische Ordnung auf und im Bereich I Fermi-Flüssigkeitsverhalten. Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten sind dagegen in den Bereichen II und III zu beobachten (nach [31]).

kann. Ist die effektive Dimension $D = d + z$ größer als der kritische Wert 4, tritt kritisches Verhalten im System auf. Für dreidimensionale Systeme ($d = 3$) ergeben sich folgende Temperaturabhängigkeiten für die Wärmekapazität bzw. den elektrischen Widerstand [6, 25]:

	$z = 2$ (AFM)	$z = 3$ (FM)
$C/T \propto$	$\gamma_0 - a\sqrt{T}$	$-\ln(T/T_0)$
$\rho \propto$	$T^{3/2}$	$T^{5/2}$

Die Überlegungen von Millis führen im dreidimensionalen Fall auf das in Abbildung 2.3 gezeigte Phasendiagramm. Im schraffierten Bereich des Phasendiagramms tritt magnetische Ordnung auf, und in dem mit I bezeichnetem Bereich ist Fermi-Flüssigkeitsverhalten zu beobachten. In den zwei Bereichen II und III tritt das in der Tabelle beschriebene Verhalten für C/T und ρ auf, wobei im Bereich II die Korrelationslänge ξ hauptsächlich durch $|\delta - \delta_c|$ kontrolliert wird, während im Bereich III ξ stärker von der Temperatur abhängt. Moriya und Takimoto haben ebenfalls die Spinfluktuationen in der Nähe des Quantenkritischen Punktes mit Hilfe eines selbstkonsistenten Renormalisierungsmodells betrachtet und erhalten ähnliche Ergebnisse für die spezifische Wärme und den elektrischen Widerstand [33]. Die Rechnungen von Moriya und Takimoto zeigen jedoch für antiferromagnetische Spinfluktuationen nur bei tiefen Temperaturen einen Bereich in dem ein $C/T \propto \sqrt{T}$ -Gesetz gilt. Bei höheren Temperaturen schließt sich ein Temperaturbereich an, in dem $C/T \propto -\ln(T/T_0)$ bzw. $\rho \propto T$ gilt.

Ein anderer, neuerer theoretischer Zugang ist der von Si et al. vorgeschlagene lokale Quantenphasenübergang [34]. Dieses Modell baut direkt auf das Doniach-Modell auf, welches die Konkurrenz von Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung beschreibt. Der kritische Parameter δ ist hier das Verhältnis T_{RKKY}/T_K . Im Gegensatz zu den ausgedehnten Spin-Fluktuationen werden hier besonders die lokalen Eigenschaften der lokalisierten Momente betrachtet. Es werden zwei kritische Parameter eingeführt: Ein δ_c beschreibt das Einsetzen von Magnetismus, wenn die RKKY-Wechselwirkung über den Kondo-Effekt dominiert, und δ_{loc}^c beschreibt den Wert für δ , bei dem ein fluktuierendes Magnetfeld gerade ausreicht, um die vollständige Abschirmung eines Momentes durch den Kondo-Effekt zu verhindern. Dieses fluktuierende Magnetfeld wird dabei erzeugt von den Spin-Flip-Prozessen der umgebenden lokalisierten Spins. Ist δ_c kleiner als δ_{loc}^c , setzt magnetische Ordnung ein, bevor der Wert δ_{loc}^c erreicht, und das System quantenkritisch wird. Bei $\delta = \delta_c$ wird ein Quantenkritischer Punkt beobachtet, wie er mit der Spin-Fluktuationstheorie von Millis und Hertz beschrieben werden kann. Im Falle $\delta_c = \delta_{\text{loc}}^c$ treten jedoch Spinfluktuationen zusammen mit lokalen Fluktuationen auf. Dies führt zu einer anormalen dynamischen Spinsuszeptibilität $\chi(Q, \omega, T)$ und einer Spinsuszeptibilität $\chi = 1/(\Theta + BT^\alpha)$, wie sie oft in NFL's beobachtet wird, und die sich nicht mit der Theorie von Millis und Hertz erklären lässt [6].

Einige der bekannten Legierungen, deren Tieftemperatureigenschaften vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten abweichen, lassen sich mit den Vorhersagen der Theorie in Einklang bringen. So lässt sich das erwähnte UCu_4Pd mit einer Verteilung von Kondo-Temperaturen beschreiben, und das $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ mit der kritischen Konzentration $x=0.075$ ist ein Beispiel für das Auftreten eines Quantenkritischen Punktes und lässt sich gut mit der Theorie von Millis bzw. Moriya beschreiben [35]. Jedoch lässt sich das Verhalten vieler Systeme nur unzureichend bzw. nur in Teilaspekten mit einer der bekannten Theorien erklären [6]. Es sind sowohl theoretische Fortschritte als auch weitere experimentelle Arbeiten erforderlich, um zu einem einheitlichen Bild zu gelangen.

3 Experimentelles

3.1 Der ^3He -Kryostateneinsatz

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Messung der spezifischen Wärme ist eine ausreichend hohe Temperaturstabilität über lange Zeiträume und über einen möglichst großen Temperaturbereich. Da für die vorliegende Fragestellung Messungen im Temperaturbereich unterhalb von 1.5 K erforderlich sind, und um die erforderliche Temperaturstabilität zu gewährleisten, wurde ein neuer ^3He -Kryostateneinsatz entwickelt. Mit einem solchen Kryostaten sind Temperaturen bis hinab zu 0.3 K zu erreichen.

3.1.1 Technische Anforderungen

Ein neuer Kryostateneinsatz sollte einige Voraussetzungen erfüllen, die von am Institut vorhandenen Einsätzen nur bedingt oder gar nicht erfüllt wurden. Diese sind, wie schon erwähnt, hohe Temperaturstabilität in einem weiten Temperaturbereich, aber auch hohe Standzeit, schneller Probenwechsel, einfache Handhabung, Sicherheit - und damit die Möglichkeit eines unbeaufsichtigten Betriebes - und die bestmögliche Nutzung des Innenraumes des Kryostaten, notwendig für den Einbau auch größerer Druckapparaturen. Nicht zu vergessen ist die Einschränkung, dass der Kryostateneinsatz mit den Möglichkeiten einer Institutswerkstatt zu realisieren sein sollte. Eine Übersicht über die Möglichkeiten einen ^3He -Kryostateneinsatz zu entwerfen ist in [36, 37] zu finden.

Gewählt wurde ein Design mit Aktivkohle als ^3He -Pumpe. Ein solcher Aufbau hat deutliche Vorzüge gegenüber einem Aufbau mit externer Pumpe. Der größte Vorteil liegt in der Realisierbarkeit eines geschlossenen ^3He -Kreislaufs: Das ^3He verbleibt immer im Kryostateneinsatz, womit das aufwendige Anschließen eines externen ^3He -Handlingsystems entfällt. Damit verbunden ist eine hohe Ausfallsicherheit: Sollte sich während eines unbeaufsichtigten Betriebes die Badtemperatur unerwartet erhöhen und

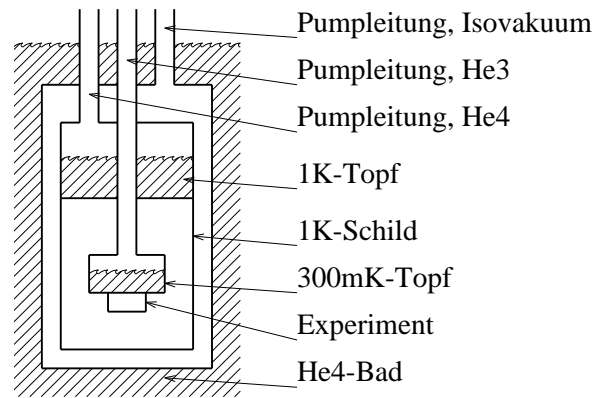


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines ^3He -Kryostaten.

das ^3He verdampfen, so ist kein Verlust von ^3He oder gar eine Beschädigung des Kryostateneinsatzes zu befürchten. Ebenfalls ausgeschlossen ist eine Beschädigung durch den Ausfall einer externen Pumpe. Da sich die Aktivkohle im Tieftemperaturteil des Kryostaten befindet, kann auf eine Saugleitung mit kleinem Leitwert und damit großem Durchmesser verzichtet werden, die bei Verwendung einer externen ^3He -Pumpe unerlässlich wäre. Ein besonders eleganter Entwurf für einen mit Aktivkohle gepumpten „dip stick“ ^3He -Kryostaten ist in [38] zu finden.

3.1.2 Entwurf

Der prinzipielle Aufbau des ^3He -Einsatzes ist wie folgt in drei Stufen aufgeteilt: Die gesamte Tieftemperaturstufe ist in einer Vakuumkammer untergebracht, welche durch Eintauchen in ein ^4He -Bad auf 4.2 K gekühlt wird. Im Inneren dieser Vakuumkammer befindet sich ein 1K-Topf. In diesem wird eine kleine Menge ^4He durch Dampfdruckerniedrigung auf 1 K abgekühlt. An diesem Topf ist ein 1 K-Schild angebracht, der die ^3He -Stufe umgibt und so thermisch abschirmt. Im Inneren dieses Schildes befindet sich schließlich die 300mK-Stufe. In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau zu sehen.

Die ^3He -Menge

Ein wichtiger beim Entwurf zu berücksichtigender Punkt ist die erforderliche Standzeit, denn sie bestimmt die Menge des zu verwendenden ^3He und damit die Dimensionierung des ^3He -Tanks, der ^3He -Pumpe und des 300mK-Topfes. Die Standzeit des Systems muss etwa 24 Stunden betragen, um einen unproblematischen Einsatz für eine Kalorimetrie zu erlauben. Das im System vorhandene ^3He muss somit ausreichen, um

eine Druckzelle abzukühlen und für 24 Stunden eine Kühlleistung aufzubringen, welche mindestens der während dieser Zeit anfallenden Heizleistung entspricht. Diese setzt sich zusammen aus der Heizleistung durch das Experiment selbst, dem unvermeidlichen Wärmeeintrag durch Wärmeleitung von der wärmeren Umgebung der Tieftemperaturstufe, und aus der durch die Temperaturstabilisierung notwendigen Heizleistung.

Folgende Wärmeeinträge sind zu berücksichtigen:

1. Bei einer Relaxations-Kalorimetrie entsteht die größte Heizleistung durch den zu erzeugenden Heizimpuls. Die Heizleistung, die während des Heizimpulses bei 0.3 K typischerweise notwendig ist, liegt bei etwa $0.2\mu\text{W}$. Da nur etwa alle 3 min ein Impuls mit einer Dauer von 5 s erforderlich ist, beträgt die mittlere Leistung nur 6 nW und kann vernachlässigt werden.
2. Die resistive Temperaturmessung dissipiert aufgrund der speziellen Tieftemperaturbrücken¹ nur wenige nW und ist damit ebenfalls zu vernachlässigen.
3. Der Wärmeeintrag der Wärmeleitung durch ein Halterohr aus Edelstahl kann bei einer Querschnittsfläche von $A = 3.6 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2$ (6×0.2), einer Länge von $l = 5 \text{cm}$ und einer Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 1 \text{mW}/(\text{cm K})$ mit $\dot{Q} = \lambda A \Delta T / l$ auf $6 \mu\text{W}$ abgeschätzt werden.
4. Der Wärmeeintrag der Wärmeleitung durch die elektrischen Zuleitungen kann bei erforderlichen 30 Manganimleitungen ($100 \mu\text{m}$) auf $0.1 \mu\text{W}$ abgeschätzt werden ($A = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2$, $\lambda = 0.4 \text{mW}/(\text{cm K})$, $l=12 \text{cm}$).
5. Weiter muss die Wärmeleitung durch das Restgas im Isolationsvakuum des Systems berücksichtigt werden. Da auch das Isolationsvakuum durch eine Aktivkohlepumpe erzeugt wird, kann die Wärmeleitung durch das Restgas aus dem Gleichgewichtsdampfdruck des Heliums über der Aktivkohle abgeschätzt werden. Aus Abbildung 3.2 ist zu entnehmen, dass er bei ^3He als zu pumpendem Gas bei $p \ll 10^{-6} \text{mbar}$ liegt (10^{-3}l Gas , 0.3g Kohle). Dies kann als obere Grenze auch für ^4He angenommen werden, da hier der Gleichgewichtsdampfdruck eher noch kleiner ist als bei ^3He . Unter der Bedingung, dass die freie Weglänge der Gasmoleküle größer ist als die Dimension des Gefäßes, ergibt sich mit

$$\dot{Q} = 0.02 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \text{mbarK}} A P \Delta T \quad (3.1)$$

eine Heizleistung von $4 \mu\text{W}$ ($A=265 \text{cm}^2$) [36].

¹AVS 45, RV-Elekroniikka Oy, Finnland

6. Zu berücksichtigen ist weiterhin die Wärmeleitung durch die ^3He -Säule im Pumprohr zum ^3He -Topf. Die Wärmeleitfähigkeit von ^3He -Gas beträgt bei 0.5 K etwa $50 \mu\text{W}/(\text{cm K})$ und ist im Bereich unterhalb von 1 K kaum druck- oder temperaturabhängig [39]. Bei einer Querschnittsfläche von $A = 0.25 \text{ cm}^2$ und einer Länge von 6 cm ergibt sich ein Wärmeeintrag von $1.6 \mu\text{W}$.
7. Eine weitere mögliche Wärmezufuhr könnte durch Wärmestrahlung entstehen. Die Stefan-Boltzmann Gleichung lautet für schwarze Strahler:

$$\dot{Q} = 5.57 \cdot 10^{-12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \text{K}^4} A (T_1^4 - T_2^4) \quad (3.2)$$

Hiermit ergibt sich eine Heizleistung durch Wärmestrahlung von etwa 2 nW.

8. Die Heizleistung durch die elektronische Temperaturstabilisierung kann durch die Verwendung geeigneter Tieftemperaturregler² auf unter $10 \mu\text{W}$ gehalten werden.

Diese Beiträge summieren sich zu etwa $22 \mu\text{W}$ unvermeidlich anfallender Heizleistung. Es muss also eine entsprechende Kühlleistung aufgebracht werden. Sollen bei 0.3 K für 24 Stunden $22 \mu\text{W}$ Kühlleistung zu Verfügung stehen, so ist dem System eine Energie von 1.9 J zu entziehen. Die Verdampfungsenthalpie von flüssigem ^3He beträgt bei 1 K etwa 38 J/mol und bei 0.3 K etwa 25 J/mol [36]. Es müssen also 0.076 mol oder 2.8 cm^3 flüssiges ^3He verdampft werden.

Weiter ist zu beachten, dass nach dem Erreichen von 0.3 K natürlich nicht mehr die gesamte Menge ^3He zur Verfügung steht, da ^3He verdampft wird, um die Druckzelle und das übrige ^3He abzukühlen. Die Wärmekapazität von 1 kg Kupfer bei 1 K beträgt etwa 13 mJ/K, die Wärmekapazität von 0.076 mol ^3He ist mit 280 mJ/K etwa 21-mal höher. Berücksichtigt man weiterhin, dass die Kapazität von Kupfer sich bei 0.3 K auf 1/4 verkleinert hat, die des ^3He sich jedoch kaum verändert, kann die Kapazität des Kupfers gegen die des ^3He vernachlässigt werden. Da die temperaturabhängige Wärmekapazität und die Verdampfungsenthalpie des ^3He bekannt sind, ist es leicht möglich, den Anteil des ^3He zu berechnen, der bei Erreichen der Endtemperatur von 0.3 K verdampft ist:

Die Menge dm des ^3He , welche für die Abkühlung einer bestimmten Menge m an ^3He benötigt wird, ergibt sich aus der Wärmekapazität c und der Verdampfungsenthalpie W zu

$$dm = \frac{mc(T)}{W(T)} dT. \quad (3.3)$$

²TS530, RV-Elekroniikka Oy, Finnland

Das Massenverhältnis lässt sich dann bestimmen zu

$$\ln \frac{m_2}{m_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)}{W(T)} dT. \quad (3.4)$$

Im Bereich 0.3 K bis 1.1 K gilt näherungsweise [36]

$$c(T) = 2.57 \frac{\text{J}}{\text{molK}} + 1.43 \frac{\text{J}}{\text{molK}^2} T \quad (3.5)$$

$$W(T) = 20 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 17.7 \frac{\text{J}}{\text{molK}} T. \quad (3.6)$$

Damit erhält man ein Massenverhältnis von etwa 10/9. Um ^3He durch Abpumpen von 1.1 K auf 0.3 K abzukühlen, werden also 10% des ^3He benötigt. So sind insgesamt etwa 0.084 mol oder 3 cm³ flüssiges ^3He notwendig. Diese Menge entspricht etwa 1.88 l ^3He bei Normalbedingungen. Das System wurde für 2 l_{Norm} ^3He -Gas ausgelegt.

Der 1K-Topf

Bei der Konstruktion des 1K-Topfes stehen zwei Varianten zur Verfügung: Man kann den 1K-Topf als so genanntes „single shot“-System auslegen, d.h. er wird einmal mit flüssigem ^4He gefüllt, und die Füllmenge muss groß genug sein, um das System während der Standzeit des ^3He -Topfes zu kühlen. Dies setzt ein ausreichendes Volumen des 1K-Topfes voraus. Die andere Variante ist ein kontinuierlich füllbarer 1K-Topf. Hier wird über eine Kapillare ununterbrochen Helium zugeführt. In der Regel muss noch eine weitere Kapillare vorgesehen werden, die während des Einkondensierens des ^3He zugeschaltet wird, um bei der dann großen Wärmelast zu verhindern, dass sich der 1K-Topf vollständig leert. Bei diesem Aufbau ist eine unbegrenzte Standzeit des 1K-Bades möglich, und es ist nur ein sehr kleiner 1K-Topf notwendig. Es ist aber schwierig, Kapillaren der nötigen Impedanz herzustellen, und Kapillaren hoher Impedanz sind sehr anfällig für einen Verschluss durch Verunreinigungen und stellen daher hohe Anforderungen an die Reinheit des Gases im Kryostaten. Hier wurde der erste Ansatz gewählt, da zum einen ausreichend Raum für einen größeren 1K-Topf zur Verfügung steht und sich zum anderen der Nachteil einer begrenzten Standzeit nicht auswirkt, da die Standzeit des Experimentes durch die des ^3He -Systems in jedem Fall begrenzt ist.

Um das notwendige Volumen des 1K-Topfes zu bestimmen, muss wie beim ^3He -Topf die eingetragene Energiemenge berechnet werden.

- Der Wärmeeintrag durch Rohre und Befestigungen ist etwa 12-mal höher als beim ^3He -Topf. Da die durch Wärmeleitung transportierte Energiemenge proportional zum Temperaturunterschied ist, und dieser Temperaturunterschied zur

3 Experimentelles

wärmeren Umgebung etwa 4-mal so groß ist wie beim ^3He -Topf ($4.2\text{ K} - 1.1\text{ K} = 3.1\text{ K}$ im Vergleich zu $1.1\text{ K} - 0.3\text{ K} = 0.8\text{ K}$), ist ein 4-mal höherer Energieeintrag zu erwarten. Zudem sind drei Rohre anstelle von einem Rohr notwendig. Es ergeben sich also etwa $70\text{ }\mu\text{W}$ Heizleistung.

- Der Wärmeeintrag durch Restgas im Isolationsvakuum beträgt etwa das 20fache, da die Fläche etwa 5-mal größer und der Temperaturunterschied 4-mal so hoch ist. Der Wärmeeintrag beträgt also etwa $80\text{ }\mu\text{W}$.
- Weiter ist der Wärmeeintrag durch die Gassäule im Pumprohr zu berücksichtigen. Die Wärmeleitfähigkeit von ^4He -Gas beträgt bei 1.1 K und dem Gleichgewichtsdampfdruck etwa $34\text{ }\mu\text{W}/(\text{cm K})$ [39]. Bei einer Querschnittsfläche von 0.8 cm^2 und einer Länge von 7 cm ergibt sich ein Wärmeeintrag von $12\text{ }\mu\text{W}$.

Wärmestrahlung und der Wärmeeintrag durch die Zuleitungen können vernachlässigt werden. Es muss nach dem Einkondensieren also für 24 Stunden eine Kühlleistung von $150\text{ }\mu\text{W}$ aufgebracht werden, was in etwa 13 J entspricht. Bei 85 J/mol Verdampfungsenthalpie bei 1.1 K entspricht das 0.15 mol oder 4 cm^3 flüssigem ^4He .

Die größte anfallende Wärmemenge muss beim Einkondensieren des ^3He abgeführt werden. Hier muss das ^3He -Gas zunächst von 30 K auf 1.1 K abgekühlt und danach einkondensiert werden. Zur Abkühlung des Gases von 30 K auf 1.1 K müssen ihm etwa 50 J entzogen werden [40]. Um es danach einzukondensieren sind es noch einmal etwa 3.3 J , zusammen also etwa 54 J . Das entspricht der Verdampfungswärme von 18 cm^3 flüssigem ^4He .

Auch beim 1K-Topf muss berücksichtigt werden, dass die Wärmekapazität von Helium, besonders im Bereich der Phasenumwandlung zum suprafluiden HeII bei 2.2 K sehr hoch ist, und daher zum Abkühlen durch Dampfdruckerniedrigung von 4.2 K auf 1.1 K ein großer Teil des Heliums verdampft wird. Auch hier kann wegen der deutlich größeren Wärmekapazität des Heliums im Vergleich zur Druckzelle diese vernachlässigt werden. Mit Gleichung (3.4) kann man errechnen, dass etwa die Hälfte des Heliums für die Kühlung der anderen Hälfte verbraucht wird. Der 1K-Topf muss daher über ein Volumen von etwa 50 cm^3 verfügen.

Dabei wurde aber der folgende Spezialfall nicht beachtet: Aus messtechnischen Gründen kann es notwendig sein, bei Temperaturen am ^3He -Topf knapp oberhalb der Temperatur des 1K-Topfes den ^3He -Einsatz mit dem vergleichsweise hohen ^3He -Gleichgewichtsdampfdruck in der Rohrverbindung zwischen ^3He -Topf und 1K-Topf zu betreiben. In diesem Fall befindet sich das wärmere und damit leichtere Gas im unteren

^3He -Topf, und das kältere und damit schwerere Gas steht darüber. In einer solchen Konfiguration kann Konvektion auftreten, was die thermische Kopplung der zwei Töpfe deutlich verbessern und so zu einer starken Vergrößerung der Wärmelast am 1K-Topf führen würde.

Um zu entscheiden, ob Konvektion möglich ist oder nicht, kann in einem einfachen Modell die Rayleigh-Zahl Ra zu Rate gezogen werden: Liegt sie über einem kritischen Wert von etwa $Ra_c=1700$, setzt Konvektion ein [41]. Die Rayleigh-Zahl ist definiert als

$$Ra = \frac{g\gamma L^3 \Delta T}{\nu a}, \quad (3.7)$$

wobei mit g die Gravitationsbeschleunigung, mit γ der Volumenausdehnungskoeffizient, mit L eine charakteristische Länge des Aufbaus, mit ΔT der Temperaturunterschied, mit ν die kinematische Viskosität und mit a die Temperaturleitfähigkeit bezeichnet ist. Da alle Größen bekannt sind [36, 42, 43], kann Ra leicht berechnet werden. Für ^3He bei etwa 1 K ergibt sich $Ra \approx 10^7$. Man kann also Konvektion nicht ausschließen. Da bei Rayleigh-Zahlen, die den kritischen Wert um mehrere Größenordnungen überschreiten, eine turbulente Strömung zu erwarten ist, ist es extrem schwierig, die durch Konvektion transportierte Wärmemenge zu berechnen.

Um für diesen Fall am 1K Topf über genügend Reserven zu verfügen, wurde ein Volumen von 100 cm^3 vorgesehen.

Die ^3He -Pumpe

Da die Menge des notwendigen ^3He durch die zu erreichende Standzeit festgelegt ist, können damit die nötige Menge an Aktivkohle und das Volumen der Kohlepumpe berechnet werden.

Bei Aktivkohle hängt die Heliummenge, die bei 4.2 K absorbiert werden kann, kaum noch vom Druck des Gases ab. Aus Abbildung 3.2 ist zu entnehmen, dass etwa $0.4 \text{ l}_{\text{Norm}}$ ^3He bei dieser Temperatur von einem Gramm Aktivkohle aufgenommen werden. Da hier etwa $2 \text{ l}_{\text{Norm}}$ ^3He verwendet werden, ist also eine Menge von 5 g notwendig. Zu bedenken ist hierbei, dass bei Annäherung an die Sättigung die Saugleistung stark abnimmt. Dies wirkt sich zwar kaum auf den zu erreichenden Enddruck und damit die Endtemperatur aus, sehr wohl aber auf die Zeit, welche für das Erreichen des Enddruckes benötigt wird. Um beim Betrieb nicht in den Bereich der Sättigung zu gelangen, sollte die Menge der Aktivkohle etwa verdoppelt werden [44]. Die Dichte der verwendeten Aktivkohle kann leicht zu etwa $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt werden. Das Volumen von 10 g Aktivkohle beträgt so etwa 25 cm^3 .

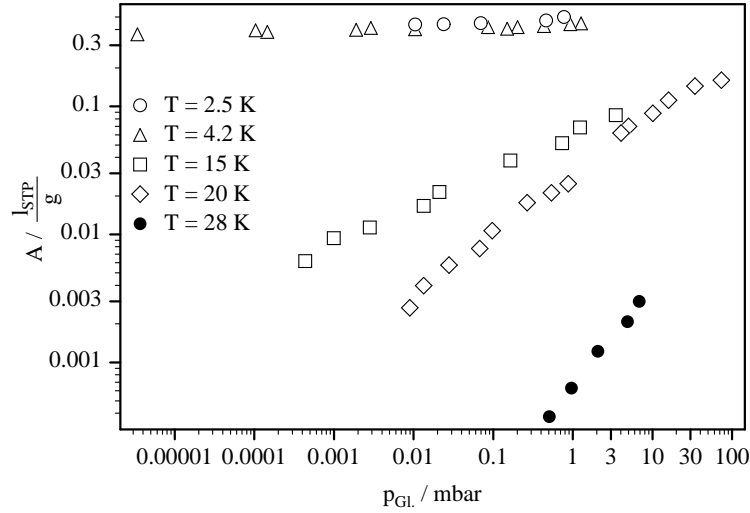


Abbildung 3.2: Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohle in Liter Helium pro Gramm Aktivkohle über dem Gleichgewichtsdampfdruck [44].

Das ^3He kann durch den 1K-Topf auf 1.1 K abgekühlt werden. Dies entspricht einem Gleichgewichtsdampfdruck von 18 mbar. Um bei diesem Dampfdruck 99% des ^3He zu kondensieren, muss die Kohlepumpe auf etwa 30 K erwärmt werden.

Ein konstruktives Problem hierbei entsteht, da die Temperatur der Kohlepumpe einmal auf 30 K erhöht werden muss, was eine möglichst schwache Kopplung an das Temperaturbad erfordert, wenn das 4K-Bad nicht zu stark belastet werden soll. Zum anderen fällt beim Kühlen der Pumpe die erhebliche Kondensationswärme des ^3He an, die an das Wärmebad abgeführt werden muss, was eine gute Kopplung an das 4K-Bad erfordert. Beides lässt sich nur über eine variable Kopplung an das Temperaturbad erreichen.

Hier gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten: Die Pumpe kann sich im selben Isolationsvakuum befinden wie 1K-Topf und ^3He -Topf. Dann ist eine Kopplung über Austauschgas nicht möglich, sondern es muss ein mechanischer Wärmeschalter oder eine Kühlung durch eine Kühlschlange o.Ä. vorgesehen werden, die mit ^4He durchströmt werden kann. Eine andere Möglichkeit ist ein unabhängiger Vakuumraum, nur für die ^3He -Pumpe. In diesem Fall lässt sich Gas als Wärmeschalter verwenden. Ein solcher Wärmeschalter hat zudem den großen Vorteil, dass sich die Kopplung sehr einfach und sehr empfindlich über den Gasdruck einstellen lässt. Im vorliegenden Fall wurde ein Gaswärmeschalter gewählt und der konstruktive Mehraufwand der zwei Vakuumräume in Kauf genommen.

Damit sind die wichtigsten Designmerkmale festgelegt:

- Es soll ein geschlossenes ^3He -System mit Aktivkohlepumpe verwendet werden. Damit entfällt eine externe ^3He -Pumpe.
- Es ist ein 1K-Topf erforderlich, der ein für einen „single shot“-Betrieb ausreichendes Volumen hat.
- Es müssen etwa 2 l_{Norm} ^3He -Gas im System Platz finden, um eine ausreichend große Standzeit zu gewährleisten.
- Die ^3He -Pumpe soll mit einem, über den Druck einstellbaren, Gas-Wärmeschalter an das ^4He -Bad gekoppelt werden. Damit muss sie über einen eigenen Vakuumraum verfügen. Um den Gasdruck schnell verändern zu können, soll dieser Vakuumraum mit einer eigenen Aktivkohlepumpe versehen werden.
- Das Isolationsvakuum des Kryostateneinsatzes soll über eine dritte Aktivkohlepumpe hergestellt werden, womit sich die Verwendung einer externen Hochvakuumpumpe erübrigt.

3.1.3 Bau

Die Materialien

Für alle Kupferteile, die für den Kryostateneinsatz benötigt wurden, wurde handelsübliches Elektrolyt-Kupfer³ verwendet. Es handelt sich hierbei um Kupfer hoher Reinheit ($>99.9\%$) welches aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und damit auch hohen Wärmeleitfähigkeit gut für Kryostateneinsätze geeignet ist. Da es sich um einen industriell häufig eingesetzten Werkstoff handelt, ist er leicht und zu günstigen Preisen zu beschaffen.

Alle Teile und besonders Rohre, die eine schlechte Wärmeleitung aufweisen müssen, wurden aus austenitischem Edelstahl gefertigt⁴. Dieser Stahl hat eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit, denn bei 1 K beträgt diese nur $\lambda=10^{-3}\text{ W}/(\text{cm K})$ gegenüber $\lambda=1\text{ W}/(\text{cm K})$ bei Kupfer. Er kann daher verwendet werden, wenn eine Befestigung oder Rohrleitung thermisch isolieren soll.

Diese Wahl hat zudem den Vorteil, dass die thermische Ausdehnung von Kupfer und Edelstahl nahezu identisch ist [36]. Diese muss bei der Verbindung von beiden Werkstoffen also nicht berücksichtigt werden.

³Werkstoffnummer 2.0060, Bikar Metalle, 57319 Bad Berleburg

⁴Werkstoffnummer 1.4301 und 1.4541, Rohre-Ketterer, 42655 Solingen

Um ein einfaches Öffnen und Schließen des Kryostateneinsatzes zu erlauben, wurde der untere Vakuumbecher nicht mit einer Indiumdichtung, sondern mit einer so genannten Soap-Seal-Dichtung versehen. Bei diesem Dichtungsverfahren wird der Spalt, der entsteht, wenn ein Kegelstumpf in einen entsprechenden Konus eingepasst wird, mit einem Silikonfett gefüllt. Dieses Fett dichtet den Spalt auch bei tiefen Temperaturen zuverlässig ab. Bei der Verwendung einer Soap-Seal-Dichtung muss aber sichergestellt sein, dass sich der Dichtspalt auch bei einer stark inhomogenen Temperaturverteilung, wie sie beim Einkühlvorgang kaum vermieden werden kann, nicht öffnet. Bei dem hier notwendigen Durchmesser von 90 mm ist dies nicht sichergestellt, wenn beide Dichtflächen aus dem gleichen Material gefertigt sind. Daher wurde für die äußere Dichtfläche Messing⁵ vorgesehen. Da es eine höhere thermische Ausdehnung besitzt als Edelstahl, ist so ausgeschlossen, dass sich der Dichtspalt während des Einkühlvorganges öffnet.

Der ³He-Topf

Der ³He-Topf ist aus Elektrolyt-Kupfer gefertigt. Bei der Fertigung dieses Topfes müssen zwei Eigenschaften des Heliums besonders berücksichtigt werden: Zum einen die sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit des ³He. Die Wärmeleitfähigkeit des flüssigen ³He ist bei Temperaturen unterhalb von 1 K kleiner als $8 \cdot 10^{-5} \text{ W}/(\text{cm K})$ [42]. Damit ist sie noch um eine Größenordnung kleiner als die Wärmeleitfähigkeit von austenitischem Edelstahl. Flüssiges ³He ist also ein sehr guter thermischer Isolator.

Zum anderen ist zu beachten, dass der Kapitza-Widerstand den Wärmetransport durch die Grenzfläche zwischen flüssigem Helium und Kupfer stark behindert. Durch die deutlich unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten im Kupfer ($\approx 5000 \text{ m/s}$) und Helium ($\approx 200 \text{ m/s}$) kann nur ein geringer Anteil der Phononen, die auf die Grenzfläche treffen, diese durchdringen, und somit zum Wärmetransport durch die Grenzfläche beitragen. Dies kann man sich leicht mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz klar machen: Da

$$\frac{\sin(\alpha_{\text{He}})}{\sin(\alpha_{\text{Ma}})} = \frac{v_{\text{He}}}{v_{\text{Ma}}} \quad (3.8)$$

gilt, tritt schon bei einem Auftreffwinkel von etwa 2° Totalreflexion auf. Diese so genannte akustische Fehlanpassung verschlechtert den Wärmetransport vom Kupfer in das ³He noch weiter, da nur etwa 1/1000 der Phononen, die auf die Grenzfläche treffen, diese auch durchdringen können [36].

⁵Werkstoffnummer 2.0321 und 2.0540, Bikar Metalle, 57319 Bad Berleburg

Beide Probleme können gelöst werden, wenn zum einen die Kontaktfläche zwischen dem ^3He und dem Kupfer vergrößert, und zum anderen die Wärmeleitstrecke im ^3He so weit wie möglich verkleinert wird. Am besten geschieht dies durch in den Becher gepresstes Kupferpulver, welches dann auf Sintertemperaturen (60% bis 80% der Schmelztemperatur [45]) gebracht wird, um eine Verbindung zwischen den Körnern herzustellen. Da dies jedoch - zur Vermeidung von Oxidation - unter Schutzgasatmosphäre geschehen muss, ist es technisch nicht einfach zu realisieren. Eine Möglichkeit wäre ein Sintern bei schon geschlossenem Topf. Da so jedoch nicht überprüft werden kann, ob der Sintervorgang das gesamte Pulver gebunden hat, muss befürchtet werden, dass sich nicht gebundenes Kupferpulver mit der Zeit im System verteilt. Dies kann ausgeschlossen werden, wenn feine Kupferwolle in den Topf gepresst wird. Ein weiterer Vorteil ist die geringere Oxidationsempfindlichkeit der Wolle. Um eine Verbindung der Kupferfäden untereinander und zwischen den Kupferfäden und der Topfwand herzustellen, muss der Topf auf Temperaturen von 650°C bis 850°C gebracht werden. Dies geschieht schon beim Hartverlöten des Topfes.

Das System soll mit etwa 2 l_{Norm} ^3He -Gas betrieben werden. Dies entspricht etwa 3.2 cm^3 im flüssigen Zustand. Um genügend Platz für die Kupferwolle zu schaffen, ist der ^3He -Topf mit 12 cm^3 Volumen ausreichend groß dimensioniert worden.

Der 1K-Topf

Der 1K-Topf muss über ein Mindestvolumen von 100 cm^3 verfügen, um eine ausreichende Standzeit zu gewährleisten. Bei der Konstruktion muss besonders der suprafluide Filmfluss berücksichtigt werden: Bei Temperaturen unterhalb von 2.2 K wird ^4He suprafluid. In diesem Zustand kann Helium reibungsfrei fließen. Eine Wand, die mit Heliumgas in Berührung kommt, wird durch Adsorption mit einer dünnen Schicht Helium bedeckt. Normale Flüssigkeiten können in einer solch dünnen Oberflächenschicht - etwa 20 nm dick - nicht fließen, die innere Reibung ist zu groß. Suprafluides Helium fließt allerdings sehr wohl in einem solchen Film. Der thermomechanische Effekt bewirkt nun, dass Helium von den kälteren Regionen des Kryostaten zu den wärmeren fließt: In der wärmeren Flüssigkeit ist - nach dem Zweiflüssigkeits-Modell - die Konzentration an suprafluidem Helium kleiner als in der kälteren Flüssigkeit. Da sich nur suprafluides Helium in diesem Film bewegen kann, kommt es zu einer Diffusion von suprafluidem Helium, um diesen Konzentrationsgradienten aufzuheben. Dieser Heliumfluss von den kälteren zu den wärmeren Wandregionen führt zu einer erhöhten Abdampftrate von Helium [46]. Um dies zu verhindern, muss der Filmfluss verringert

werden. Eine einfache Möglichkeit ist das Einbringen einer Blende in das Pumprohr. Als guter Kompromiss zwischen der Reduzierung des Filmflusses und der Reduktion der Pumpleistung hat sich eine sehr dünne Blende mit einer etwa 1 mm durchmessenden Öffnung erwiesen [36].

Die Aktivkohlepumpe

Die Aktivkohlepumpe besteht aus einem Kupferbecher, der in einem eigenen Isovakuumraum untergebracht ist. Der Abstand zwischen Kupferbecher und dem Vakuumbecher sollte möglichst klein sein, damit eine effektive Kühlung durch Austauschgas gewährleistet ist. Die Becher dürfen sich aber nicht berühren, da dann ein Erwärmen der Pumpe nur noch mit einer sehr großen Heizleistung erfolgen kann, welche das Bad stark belasten würde. Der Vakuumraum ist mit einer kleineren Aktivkohlepumpe versehen, die das Austauschgas aufnimmt, wenn die ^3He -Kohlepumpe ausgeheizt wird.

Aktivkohle hat eine so hohe Adsorptionsfähigkeit, da es sich um ein hochporöses Material mit einer sehr großen inneren Oberfläche handelt. Damit ist es allerdings auch ein sehr schlechter Wärmeleiter. Da bei der Kondensation von ^3He viel Energie frei wird, muss eine Möglichkeit gefunden werden, die Wärme aus der Kohle zu transportieren. Der einfache Weg, das Aufkleben auf eine gekühlte Fläche, ist bei dieser Menge nicht praktikabel. Eine andere Möglichkeit ist das Einbringen von Kupferfäden in die Kohle, um die Wärmeleitstrecke kurz zu halten. Es hat sich gezeigt, dass das Abfüllen der Kohle in Schläuche aus Kupfergewebe eine gute thermische Kopplung bewirkt. So wurde hier verfahren: Etwa zwanzig Gewebeschläuche wurden mit Aktivkohle gefüllt und in die Kohlepumpe eingebracht. Da die Packungsdichte auf diese Weise verringert wird, muss das Volumen der Pumpe entsprechend vergrößert werden. Durch die lockere Packung wird gleichzeitig die Saugleistung erhöht, da das Gas leichter an noch nicht beladene Oberflächen gelangt. Da die Gewebeschläuche an beiden Enden verlötet sind, verbinden sich diese Lötstellen mit dem Kupfermantel der Kohlepumpe, wenn dieser zugelötet wird. So ist ein guter Wärmekontakt gewährleistet.

Der fertige Kryostat

Die Abbildungen 3.3 und 3.4 (Blickwinkel um 90° gedreht) zeigen die Tieftemperaturstufe. Wie zu sehen ist, befindet sich oberhalb des Soap-Seal der kleine Vakuumbecher für die Kohlepumpe. In dem verbleibenden Raum unter der ^3He -Kohlepumpe sind Thermometer, Heizer und die Isovakuum-Kohlepumpe untergebracht. Die elektri-

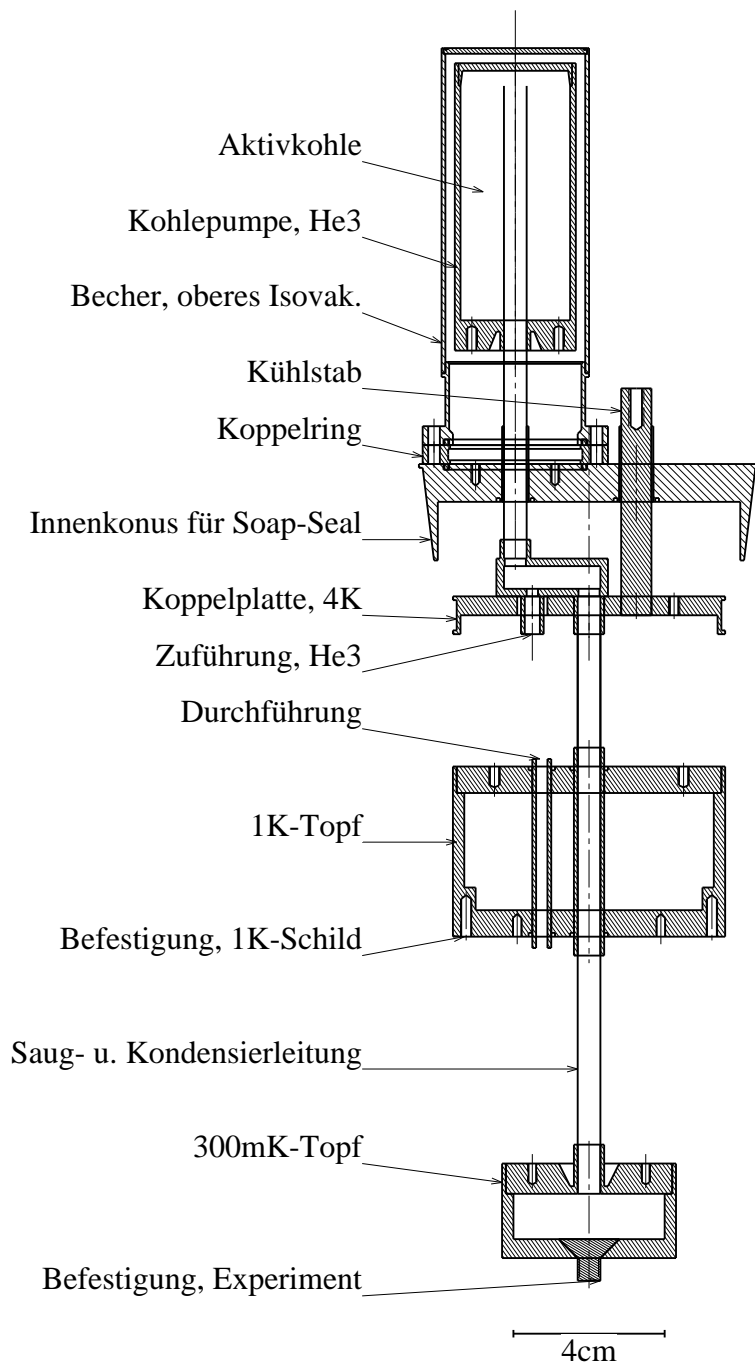


Abbildung 3.3: Tieftemperaturstufe des ^3He -Einsatzes, Ansicht 1

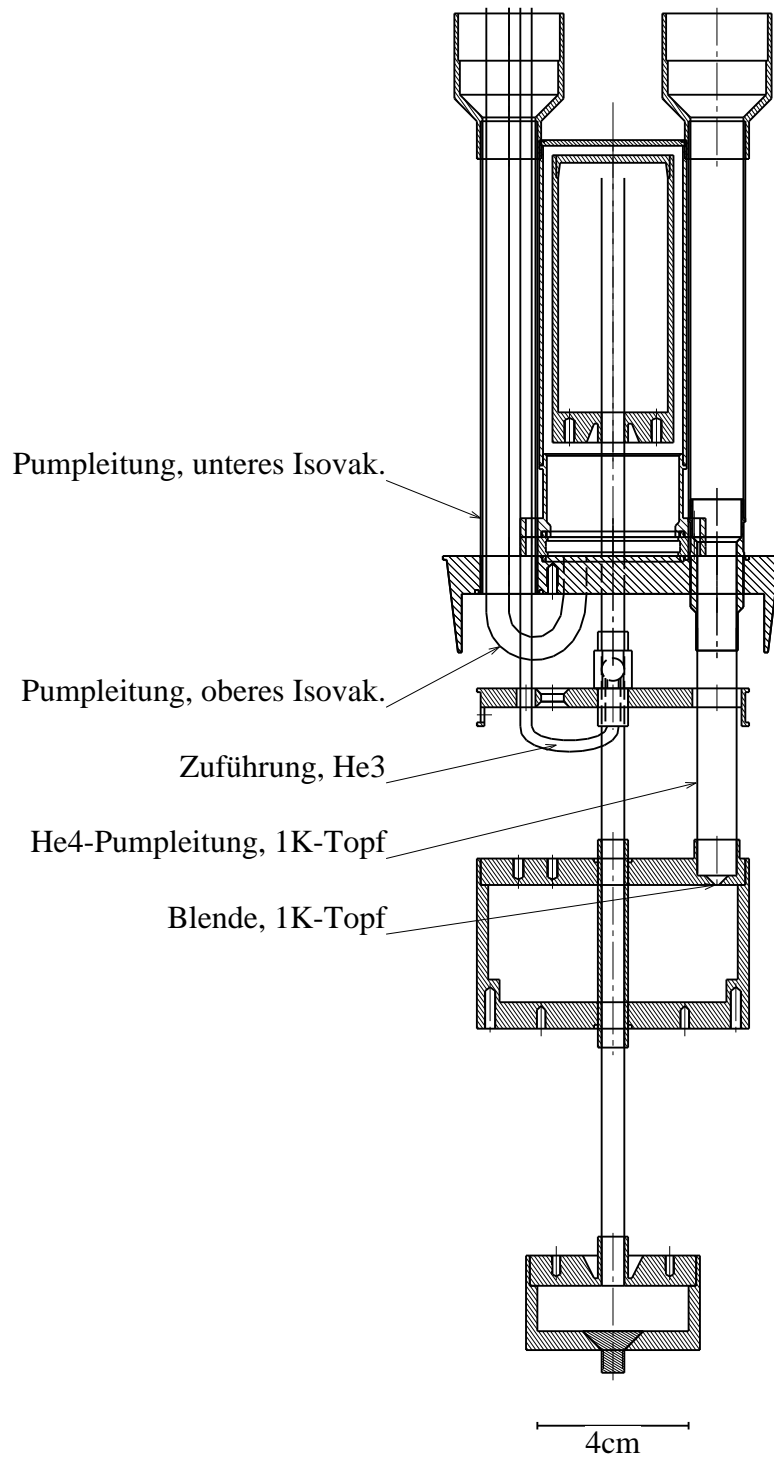


Abbildung 3.4: Tieftemperaturstufe des ^3He -Einsatzes, Ansicht 2

schen Zuleitungen sind durch das Pumprohr nach oben geführt. Unter dem Soap-Seal ist die 4K-Koppelplatte zu sehen. Hier werden die elektrischen Zuleitungen und das ^3He -Pumprohr auf 4.2 K gekühlt. Die Kühlung dieser Platte erfolgt über einen Kupferstab, welcher nach oben in das flüssige ^4He reicht. Oben auf der 4K-Platte ist die Kohlepumpe für das untere Isovakuum angebracht. Unter der 4K-Platte befindet sich der 1K-Topf, und darunter der ^3He -Topf. Zwei Rohre führen nach oben aus dem Kryostaten. Eines ist die Pumpleitung für den 1K-Topf. Das andere dient zum Abpumpen des unteren Vakuumraumes. In ihm verlaufen auch die Pumpleitung für das obere Isovakuum und die Kondensierleitung für das ^3He . Um eine höhere Saugleistung und auch eine größere Stabilität des Einsatzes zu erreichen, weiten sich die Rohre direkt oberhalb des Bechers der Kohlepumpe von 15 mm auf 26 mm. An dieser Stelle sind ebenfalls die auch im Inneren der Rohre notwendigen Strahlungsschilde untergebracht.

Der fertige Kryostat erfüllt die an ihn gesetzten Forderungen in vollem Umfang. Die Standzeit liegt bei fast jeder Betriebstemperatur zwischen 300 mK und 10 K deutlich oberhalb von 24 Stunden. Lediglich in dem in Kapitel 3.1.2 besprochenen kritischen Temperaturbereich zwischen 1.1 K und 1.3 K beträgt die Standzeit, bedingt durch einsetzende Konvektion, nur etwa 12 Stunden. Dies stellt jedoch kein großes Problem dar, da dieser Zeitraum für eine Kalorimetrie in diesem Temperaturbereich ausreicht. Nachdem der Kryostat auf 4 K gebracht wurde, wird innerhalb von 10 min eine Temperatur von 1.1 K am 1K-Topf erreicht. Der Einkondensiervorgang dauert etwa 15 min. Danach ist in noch einmal 15 min eine Temperatur von 350 mK erreicht, nach weiteren 15 min dann 300 mK. Um die Kühlleistung im Temperaturbereich von 300 mK bis 1.1 K bei etwa 10 μW konstant zu halten, ist keine Regelung der Temperatur der Kohlepumpe erforderlich, was den apparativen Aufwand deutlich reduziert. Die erreichte Endtemperatur liegt bei 280 mK.

3.2 Drucktechnik

Ein Teil der hier durchgeführten Messungen wurde in einer von F.W. Schaper [47] entwickelten Druckzelle durchgeführt. Da der maximal zu erreichende Druck bei dieser Zelle bei etwa 1.2 GPa liegt, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Zelle entwickelt. Diese neue Zelle ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Sie ist der von H. Bohn [48] entworfenen Zelle ähnlich, welche schon sehr erfolgreich zur Messung der spezifischen Wärme unter Druck eingesetzt worden ist [49, 50]. Es handelt sich um eine Zelle nach dem Clampprinzip: Der Druck wird mit einer hydraulischen Presse bei Raumtemperatur angelegt und dann mit einer Clampschraube fixiert. Da diese Zelle mit 55 mm

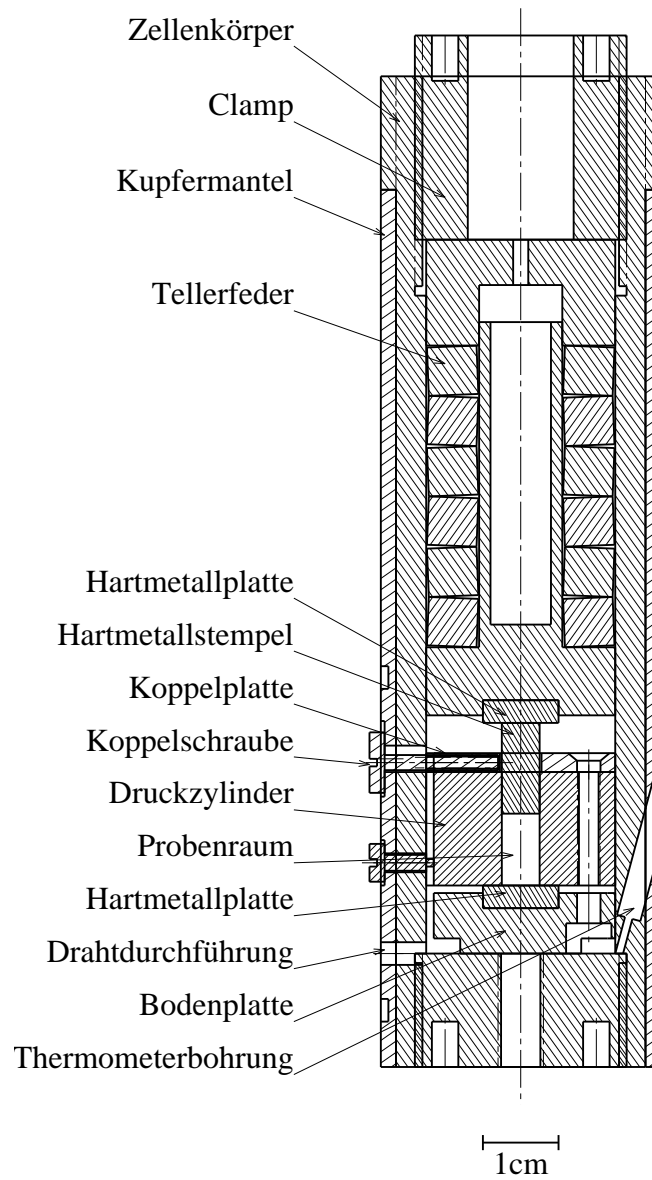


Abbildung 3.5: Die verwendete Druckzelle

Durchmesser und etwa 3.5 kg Gewicht zu groß und schwer für einen Einsatz im ^3He -Kryostaten ist, wurden in der hier verwendeten Druckzelle die Materialstärken soweit wie möglich reduziert. So konnte ein Durchmesser von 44 mm und ein Gewicht von etwa 1.2 kg erreicht werden.

Mit Ausnahme des Druckzylinders wurden alle Teile der Zelle aus Kupfer-Beryllium⁶ gefertigt. Kupfer-Beryllium ist unmagnetisch, hat eine hohe Festigkeit und ist auch bei tiefen Temperaturen ein vergleichsweise guter Wärmeleiter [51]. Um Drücke im Bereich bis 3 GPa zu erreichen, wurde der Druckzylinder jedoch nicht aus Kupfer-Beryllium, welches eine maximale Zugfestigkeit von etwa 1200 N/mm² hat, gefertigt, sondern aus einem hochfesten Stahl⁷. Dieser hat mit 2200 N/mm² fast die doppelte Zugfestigkeit. Man muss jedoch in Kauf nehmen, dass er bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch ordnet und daher bei Messungen im Magnetfeld nicht verwendet werden kann. Ein weiteres Problem ist seine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit. Hierauf muss bei der Konstruktion der Zelle Rücksicht genommen werden. Dies ist hier geschehen, indem auf den Druckzylinder eine Koppelplatte aus Kupfer geschraubt wurde, die somit einen großflächigen Wärmekontakt zum Zylinder hat. Diese Platte kann nun, nach dem Einbau in die Zelle, mit drei Kupferschrauben an den Zellenmantel gekoppelt werden. Da dieser zur besseren Thermalisierung der Zelle mit einem aufgeschrumpften Kupfermantel versehen ist, kann so eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der gesamten Zelle erreicht werden.

Der maximal zu erreichende Druck in einem solchen Druckzylinder hängt wesentlich vom Verhältnis des äußeren Durchmessers zum inneren Durchmesser ab. Allerdings lässt sich ab einem Verhältnis von $r_A/r_I \approx 5$ die Druckfestigkeit kaum noch durch Vergrößern von r_A steigern [52]. Daher wurde in diesem Fall bei einem notwendigen Durchmesser der Innenbohrung von $r_I = 5$ mm ein Außendurchmesser von $r_A = 25$ mm gewählt. Die so zu erreichenden Maximaldrücke liegen bei etwa 50% der Zugfestigkeit. Um die Druckfestigkeit weiter zu erhöhen, wird der Zylinder einer Autofrettage unterzogen. Dazu wird ein Druck angelegt, der so groß ist, dass fast der gesamte Zylinder plastisch verformt wird. Dadurch werden so viele Versetzungen in den Zylinder getrieben, dass sie sich gegenseitig an der Bewegung hindern. Nach dem Entlasten verformt ein geringerer Druck den Zylinder daher nicht mehr plastisch. Da nach der Autofrettage eine Nachbearbeitung der inneren Bohrung notwendig ist, muss der Zylinder mit einer etwas zu kleinen Bohrung gefertigt werden, die nach der Autofrettage auf das endgültige Maß gebracht wird. Mit einem so behandelten Zylinder

⁶Werkstoffnummer 2.1247, Vakuumschmelze GmbH, Hanau

⁷Werkstoffnummer 1.6355, Deutsche Edelstahlwerke AG

lassen sich Maximaldrücke von bis zu 97% der Zugfestigkeit erreichen [52]. Bei dem hier verwendeten Stahl also 2.13 GPa.

Weiter kann der Druck gesteigert werden, wenn nicht der gesamte Zylinder, sondern nur der mittlere Teil durch Druck belastet wird. In einer solchen Konfiguration können die nicht belasteten Teile den belasteten Teil stützen. Die Berechnung dieser Stützwirkung ist analytisch kaum möglich, numerische Berechnungen zeigen jedoch, dass bei geeigneter Konstruktion eine Verdoppelung des maximalen Druckes zu erreichen ist [52]. Die Konfiguration hier ist zwar etwas komplizierter als die in [52] untersuchte, denn hier kann der unter Druck stehende Bereich nur von einer Seite gestützt werden. Experimente haben jedoch gezeigt, dass auch in diesem Fall Drücke bis zu 4 GPa bei Raumtemperatur zu erreichen sind.

Da bei dieser Zelle ein Druckanlegen nur bei Raumtemperatur möglich ist, muss der Druckverlust, der beim Abkühlen durch unterschiedliche thermische Ausdehnung oder durch Änderung der E-Moduln entsteht, berücksichtigt werden. Die vorliegende Zelle kann mit 5 bis 7 Tellerfedern zur Vermeidung dieser Druckverluste ausgestattet werden. Es wurden drei unterschiedliche Tellerfedern verwendet, deren Kombination einen Federstapel ermöglicht, der bei niedrigen Drücken vergleichsweise weich ist, um hier eine gute Einstellbarkeit des Druckes zu erreichen, und der bei hohen Drücken immer härter wird, um auch hier noch über ausreichend Federweg zu verfügen. Details zur Dimensionierung von Einzeltellerfedern und deren Kombination zu Federstapeln können [53] entnommen werden. Durch eine geschickte Wahl der Tellerfedern war es möglich, den Druckverlust, der beim Abkühlen auf Helium-Temperaturen entsteht, auf etwa 20% zu verkleinern. Damit sind Drücke bis zu 3.3 GPa bei tiefen Temperaturen möglich.

Die am stärksten belasteten Teile sind die, bei denen die angelegte Kraft auf eine sehr kleine Fläche wirkt. Dies sind, neben dem Stempel, das Lager des Stempels und die Bodenplatte, die den Druck aufnehmen und in den Zellenmantel leiten muss. Da im Stempel beim Maximaldruck der Zelle Druckbelastungen bis zu 4500 N/mm^2 auftreten, kann kein Stahl verwendet werden. Daher ist der Stempel aus Feinstkorn Hartmetall gefertigt. Hierbei handelt es sich um Wolfram-Carbid-Pulver der Korngröße $0.5 \mu\text{m}$ bis $0.8 \mu\text{m}$ welches mit 6% Cobalt-Pulver vermischt, gepresst und dann gesintert wird. In diesem Material beträgt die Druckfestigkeit etwa 5500 N/mm^2 und ist für die zu erreichenden Drücke ausreichend hoch. Das obere Stempellager und die Bodenplatte sind mit einem entsprechenden Hartmetall-Inlay versehen.

3.3 Präparation

Ein großes Problem bei der Messung der spezifischen Wärme unter Druck ist neben der Druckerzeugung und Druckkonservierung die Stabilität der Probenanordnung. Um die spezifische Wärme unter Druck zu messen, gibt es im wesentlichen zwei Wege. Der eine ist die Miniaturisierung der Druckzelle: Ist es möglich, die gesamte Druckzelle so zu verkleinern, dass ihre Wärmekapazität in die Größenordnung der Wärmekapazität der zu untersuchenden Probe kommt, dann kann die Probenkapazität bestimmt werden, indem die Kapazität der Zelle von der Gesamtkapazität subtrahiert wird. Dies ist bei der Untersuchung von Schwere-Fermionen-Systemen durchaus möglich, da hier die spezifische Wärme Werte bis zum tausendfachen der Kapazität normaler Metalle erreichen kann. Die Messung der Wärmekapazität einer solchen Zelle ist sehr einfach; es kann etwa ein Nernst-Kalorimeter mit der gesamten Zelle als Probe verwendet werden. Solch kleine Zellen sind bereits im Bereich bis 1 GPa [54] und auch zur Messung der spezifischen Wärme [55, 56, 57] eingesetzt worden. Der große Vorteil dieser Technik liegt darin, dass sich im Druckbereich nur das Probenmaterial befindet, Thermometer und Heizer befinden sich außerhalb der Druckzone und sind damit nicht der Gefahr ausgesetzt, beim Anlegen von Druck beschädigt zu werden. Auch eine mögliche Druckabhängigkeit des Thermometerwiderstandes muss nicht berücksichtigt werden. Der Nachteil ist jedoch, dass bei einer solch miniaturisierten Zelle die zu erreichenden Maximaldrücke vergleichsweise klein sind, und eine sehr präzise Messung erforderlich ist, da die Kapazität der Zelle bis zu 95% der Gesamtkapazität ausmachen kann [58]. In diesem Fall würde eine Unsicherheit von einem Prozent in der Messung der Wärmekapazität zu einer Unsicherheit von 20% in der gesuchten spezifischen Wärme führen.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, die gesamte Präparation mit Heizer und Thermometer im Druckbereich unterzubringen. Es ist in diesem Fall nicht erforderlich, die Kapazität der Zelle mitzumessen. Eine adiabatische Aufhängung der Präparation, wie sie für eine Nernst-Kalorimetrie notwendig ist, lässt sich aber nicht erreichen, da aufgrund der notwendigen Druckübertragung ein mechanischer Kontakt zwischen Druckzylinder und Präparation notwendig ist. In diesem Fall können also nur dynamische Methoden zur Messung der spezifischen Wärme eingesetzt werden, die einen Wärmekontakt der Probe zum Temperaturbad erlauben. Ein weiteres Problem ist die mechanische Stabilität: Thermometer und Heizer müssen Drücken bis zu 4 GPa standhalten. Diese Technik wurde zwar schon mit großem Erfolg angewandt [50, 59, 60], jedoch sind die mit der bisher verwendeten Präparationstechnik maximal zu erreichen-

den Drücke in der Regel auf etwa 1.5 GPa begrenzt. Es sind zwar schon Messungen bei deutlich höheren Drücken geglückt [48], jedoch lassen sich solch hohe Drücke nicht zuverlässig erreichen. Zudem ist die Herstellung nach der bisherigen Präparationstechnik sehr zeit- und arbeitsaufwendig. Es hat zwar schon Versuche gegeben, diese Technik druckfester zu machen [61], leider bislang mit geringem Erfolg.

Bisher wurden Thermometer und Heizer verwendet, die aus einem dünnen Kohleplättchen gefertigt wurden. Nach der Kontaktierung wurden diese Elemente mit einer dünnen Schicht Epoxidharz elektrisch isoliert, und dann, ebenso wie das Probenmaterial, direkt mit dem metallischen Druckmedium vergossen. Dieser Gießling wird dann zwecks thermischer Isolation in Pulver eingebettet [62]. Das verwendete Diamantpulver hat eine sehr geringe effektive thermische Leitfähigkeit, da die einzelnen Körner aufgrund ihrer großen Härte auch bei hohen Drücken untereinander nur kleine Kontaktflächen besitzen. Da seine Debye-Temperatur bei über 2000 K liegt, ist seine Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen so gering, dass der Einfluss auf die Messung der spezifischen Wärme vernachlässigt werden kann. Das metallische Druckmedium - in der Regel Indium oder Gallium - erfüllt zwei Aufgaben: Durch seine hohe Duktilität dient es der Vermeidung von Druckgradienten, und da bei Indium und Gallium die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung bekannt ist [63, 64], kann durch eine Suszeptibilitätsmessung der Druck direkt am Probenort bei tiefen Temperaturen bestimmt werden.

Diese Art der Präparation gewährleistet eine nahezu ideale Kopplung zwischen Thermometer, Heizer, Druckmedium und Probenmaterial. Eine Änderung des bisher verwendeten Aufbaus ist daher immer mit einer Verschlechterung dieser internen Kopplung und damit einer Vergrößerung der so genannten internen Relaxationszeit verbunden. Für alle dynamischen Messmethoden ist es sehr wichtig, dass die interne Relaxationszeit deutlich kleiner ist als die externe Relaxationszeit, welche die Kopplung zwischen der Präparation und der Druckzelle beschreibt. Da die externe Relaxationszeit bei der bisher verwendeten Wechselheizmethode [65, 66] nicht beliebig vergrößert werden kann, ohne eine Messung zu erschweren, ist eine Messung bei schlechterer interner Kopplung nur schwer möglich [67, 68].

Der Ausweg scheint darin zu bestehen, für eine erhöhte Druckfestigkeit eine schlechtere interne Kopplung in Kauf zu nehmen und eine andere Messmethode zu verwenden. Bei der Relaxationsmethode etwa stellt eine erhöhte interne und externe Relaxationszeit kein prinzipielles Problem dar: Wird die externe Relaxationszeit immer größer, nähert man sich der adiabatischen Methode an. Wenn ein Kryostat zur Verfügung steht, der unbeaufsichtigt betrieben werden kann, kann die damit verbundene Verlängerung der

Messzeiten aufgefangen werden, indem nach einer Automatisierung der Messung diese rund um die Uhr betrieben wird.

Als Hauptschwachpunkt der bisherigen Präparationstechnik haben sich die verwendeten Thermometer und Heizer erwiesen. Sie sind nur sehr aufwendig herzustellen und werden, da sie direkt in das metallische Druckmedium eingebettet sind, in der Regel bei höheren Drücken durch Kurzschluss unbrauchbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein anderer Thermometertyp erprobt. Schon lange ist die Eignung von SMD-Widerständen als Thermometer im Temperaturbereich von 15 mK bis 80 K bekannt [69]. So ist es nahe liegend, ähnliche Thermometer auf eine Eignung für eine Kalorimetrie zu untersuchen. Von Bosch et al. wurden Dickschicht-SMD-Widerstände der Firma Philips auf ihre Tieftemperatureigenschaften hin untersucht [70]. Diese zeigen ebenfalls einen temperaturabhängigen Widerstand, der gut für eine Thermometrie geeignet ist. Die Widerstände sind zwar mit 3.2 mm Länge und 1.6 mm Breite zu groß für eine Kalorimetrie, jedoch sind sie auch in kleinerer Baugröße erhältlich. Mit 1 mm Länge und nur 0.5 mm Breite scheint die Baureihe RC-31 (0402) klein genug für eine Verwendung im Druckbereich einer Druckzelle. Wie die von Bosch et al. untersuchten Widerstände besteht auch die kleinere Baureihe aus einer gesinterten Al_2O_3 -Keramik, auf die eine dünne Widerstandsschicht aufgebracht wird, die aus Oxiden des Ruthenium, Silber, Palladium, Aluminium, Silber, Silizium und Blei besteht [71]. Es ist keine große Addendakapazität zu befürchten, da Al_2O_3 ein elektrischer Isolator ist, es also keinen elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme gibt, und es als harte Keramik auch eine sehr hohe Debye-Temperatur von etwa $\Theta_D \approx 1000$ K hat, was eine geringe phononische spezifische Wärme bedingt. Dies wurde durch Messungen der spezifischen Wärme auch bestätigt: Es wurde gesintertes Al_2O_3 in Industriequalität untersucht [72]. Die untersuchte Probe zeigt - aufgrund von magnetischen Eisenverunreinigungen - eine Schottky-Anomalie mit einem Maximum bei etwa 1 K und hat dadurch bei 1 K eine etwa 5-mal höhere Wärmekapazität als kristallines Saphir [73]. Da die Thermometer nur eine Masse von etwa 0.5 mg besitzen, ist die Wärmekapazität dennoch so gering, dass die Widerstände ohne Schwierigkeiten als Messelemente eingesetzt werden können. Die Widerstandscharakteristik dieser Thermometer ist im Temperaturbereich von 0.3 K bis 9 K gut für eine Kalorimetrie geeignet. In Abbildung 3.6 ist die Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen Drücken gezeigt.

Als Heizer wurden Metallschicht-SMD-Widerstände der Firma Beyschlag verwendet. Sie bestehen ebenfalls aus einer gesinterten Al_2O_3 -Keramik, auf die jedoch ein Metallfilm als Widerstand aufgebracht ist. Dabei werden Nickel-Chrom-Legierungen als Widerstandsschicht verwendet [74]. Sie zeigen eine reproduzierbare Verkleinerung des

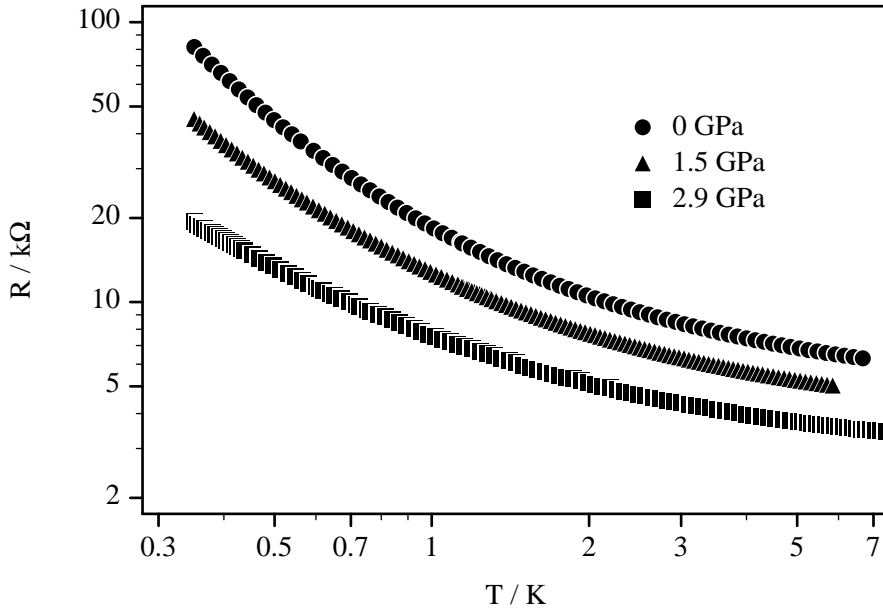


Abbildung 3.6: Temperaturabhängiger Widerstand eines $4.7\text{k}\Omega$ Philips-RC31-Widerstandes bei verschiedenen Drücken.

Widerstandes um nur 20% beim Abkühlen von Raumtemperatur auf tiefe Temperaturen und können daher gut als Heizer verwendet werden. Da Thermometer und Heizer kommerziell erhältlich sind, besteht die Präparation nur aus der Entfernung der Lötzinnschicht, mit welcher beide Widerstände geliefert werden, und dem Aufkleben der Zuleitungsdrähte mit einem Silberleitkleber⁸.

Ein weiteres Problem stellt das als Druckmedium verwendete Indium dar: Bei Drücken größer als etwa 2 GPa beginnt das Indium, in das umgebende Diamantpulver zu fließen. Wenn das geschieht, ist eine Messung der spezifischen Wärme aufgrund der deutlich verbesserten Kopplung an das Bad kaum noch möglich. Zudem verändert sich dadurch das T_C des Indiums. Da mikroporöses Indium ein deutlich erhöhtes und verschmiertes T_C besitzt, kann es nicht mehr zur Druckbestimmung herangezogen werden. Dieses Problem wurde umgangen, indem die in Indium eingegossene Probe in einen Kupferzylinder eingebracht wurde. Dieser Kupfermantel verhindert den direkten Kontakt zwischen dem Indium und dem Diamantpulver, und damit auch das Eindringen des Indiums in das Pulver. Der gesamte Probenaufbau ist in Abbildung 3.7 zu sehen.

Die veränderte Präparation läuft damit wie folgt ab: Das Probenmaterial wird zerkleinert und in einen Kupferbecher⁹ gefüllt. Dieser Becher hat einen Innendurchmesser

⁸Epo-Tek H20E, Polytec GmbH, Waldbronn

⁹Werkstoffnummer 2.0060, Bikar Metalle, 57319 Bad Berleburg

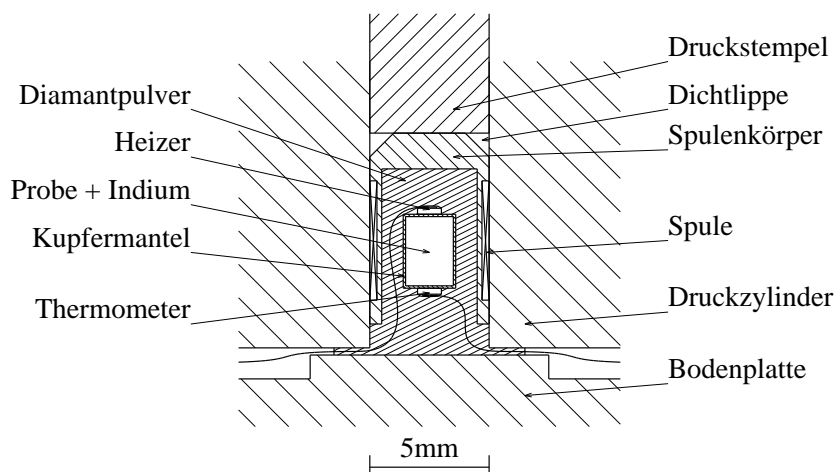


Abbildung 3.7: Probenaufbau im Druckzylinder.

von 2 mm und eine Höhe von 3 mm. Um seine Wärmekapazität klein zu halten, wurde er mit einer Wandstärke von etwa 0.11 mm gefertigt und wiegt etwa 20 mg. Um zu verhindern, dass dieser Zylinder als Stützmantel wirkt, also den angelegten Druck nicht vollständig nach innen weitergibt, wurde er 15 min bei 800°C im Vakuum weichgeglüht. Der durch die lockere Füllung mit Probenmaterial verbleibende Raum wird dann in einer speziellen Vakuumvergießeinrichtung [49] mit Indium¹⁰ gefüllt. Der Zylinder wird mit einem Kupferdeckel versehen und der überstehende Rand des Zylinders wird umgebördelt. Auf die parallelen Boden- und Deckelflächen können nun Thermometer und Heizer mit einem gut wärmeleitenden Kleber¹¹ aufgeklebt werden. Sollte eines der Messelemente im Verlauf der Messung beschädigt werden, kann man es leicht entfernen und durch ein anderes ersetzen. Das Probenmaterial geht bei einem Defekt der Elemente nicht verloren.

Um die Wärmeleitung durch die Zuleitungsdrähte der Messelemente klein zu halten, werden nur zwei pro Element mit einem Silberleitkleber¹² aufgeklebt. Damit dennoch eine präzise Messung der Temperatur und vor allem der Heizleistung möglich ist, werden supraleitende Niob-Titan-Drähte verwendet¹³. Sie haben ein T_C von 9.7 K und sind daher im gesamten zu untersuchenden Temperaturbereich supraleitend. Es entsteht also keine Joulesche Wärme, die bei der Berechnung der Heizleistung berücksichtigt werden muss. Erst außerhalb des Druckbereiches erfolgt eine Verdoppelung auf vier Zuleitungsdrähte, um eine Widerstands- bzw. Leistungsmessung in Vierpunkttechnik

¹⁰Indium Tear Drops 6N, Vetron GmbH, Karlsruhe

¹¹Delta Bond 152, Wakefield Engineering Inc., Wakefield, USA

¹²Epotek H 20 E, Polytek, Karlsruhe

¹³Vacryflux 5001, Typ SK N 1/0.05, Vakuumschmelze Hanau

zu ermöglichen.

Bei den Experimenten hat sich gezeigt, dass die Elemente nicht direkt auf das Kupfer geklebt werden können. Das Kupfer ist als Unterlage nicht duktil genug: Die Elemente können bei höheren Drücken durch eine Verformung des Kupferzylinders zerbrechen. Um dies zu verhindern, wurde eine 0.3 mm dünne Aluminiumscheibe¹⁴ zwischen dem Kupfer und dem Keramikplättchen des Messelementes angebracht. Reines Aluminium hat eine hohe Duktilität und kann so Verformungen der Unterlage ausgleichen, ist aber nicht duktil genug, um in das Diamantpulver zu fließen. Wenn eine Reaktion des Probenmaterials mit Aluminium ausgeschlossen ist, kann auch der Zylinder aus Aluminium gefertigt werden.

Die so hergestellte Präparation wird schließlich in den Spulenkörper im Druckzylinder eingebracht. Die Hohlräume müssen sorgfältig mit Diamantpulver¹⁵ ausgefüllt werden. Am besten geschieht dies durch Einschlänmen mit Ethanol. Hiernach wird der Druckzylinder mit der Bodenplatte verschlossen und in die Druckzelle eingebaut.

Auf diese Weise präpariert, kann der Aufbau zuverlässig Drücken bis zu 4 GPa bei Raumtemperatur standhalten, aus denen 3.3 GPa bei tiefen Temperaturen resultieren.

3.4 Kalorimetrie mit der Relaxationsmethode

Immer wenn die spezifische Wärme mit dynamischen Methoden gemessen werden soll, muss die interne Relaxationszeit sehr viel kürzer sein als die externe. Wird die Probe durch einen Heizimpuls erwärmt, muss in kürzerer Zeit ein Temperatúrausgleich in der Probe stattfinden, als die zugeführte Energie braucht, um an das Bad abzufließen. Wenn die interne Relaxationszeit aus präparativen Gründen vergrößert werden muss, muss auch die externe Relaxationszeit vergrößert werden. In diesem Fall muss eine Messmethode verwendet werden, die auch für große externe Relaxationszeiten geeignet ist.

Eine gepulste Heizleistung wurde schon früh zur Messung der spezifischen Wärme eingesetzt [75], und auch die Relaxationsmethode ist seit langem bekannt [76]. Auch in Flüssigkeitsdruckzellen wurde diese Technik schon eingesetzt [77]. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Flüssigkeit eine sehr kurze externe Relaxationszeit bedingt, was eine Messung der spezifischen Wärme erschwert. Hier wurde die Relaxationstechnik in einer Feststoffzelle angewendet.

¹⁴Aluminium rein, 99.99% Al, E.Merck AG, Darmstadt

¹⁵Körnung 0.025 mm, Diamantwerkzeuge Stroh, Bruchköbel

Um die spezifische Wärme zu bestimmen, wurde eine Methode entwickelt, die der von Hwang et al. [78] ähnlich ist. Die Probe befindet sich zu Beginn der Messung auf Badtemperatur, dann wird ein kurzer Heizimpuls erzeugt und der gesamte Temperaturverlauf in der Probe vor, während und nach dem Heizimpuls aufgezeichnet. An diesen Verlauf kann dann eine Theoriekurve angepasst werden, deren Parameter eine Bestimmung der spezifischen Wärme zulassen. Im Unterschied zu Hwang et al. wird hier jedoch nicht die Probe über ein Substrat mit Thermometer an das Bad gekoppelt, sondern das Thermometer direkt an die Probe und diese an das Temperaturbad.

3.4.1 Ein nicht ideal angekoppeltes Thermometer

Da eine Verschlechterung der internen Kopplung zugunsten der mechanischen Stabilität der Präparation in Kauf genommen wurde, ist der Einfluss dieser schlechten internen Kopplung zu untersuchen. Dazu wird folgendes Modell verwendet: Der Heizer ist ideal an die Probe gekoppelt, das Thermometer über einen Wärmewiderstand R_T an die Probe und diese über einen Wärmewiderstand R_B an das Temperaturbad. Die folgenden Gleichungen beschreiben dieses Modell:

$$\Delta \dot{T}_P = \frac{P}{C_P} - \frac{\Delta T_P}{\tau_P} - \frac{v(\Delta T_P - \Delta T_T)}{\tau_T} \quad (3.9)$$

$$\Delta \dot{T}_T = \frac{\Delta T_P - \Delta T_T}{\tau_T} \quad (3.10)$$

Hierbei wurde $\tau_T = R_T C_T$, $\tau_P = R_B C_P$ und $v = C_T/C_P$ gesetzt. Mit C_P und C_T sind die Wärmekapazitäten von Probe und Thermometer bezeichnet und mit ΔT_P und ΔT_T die Erhöhung der Temperatur von Probe und Thermometer gegenüber der Badtemperatur. Dieses Gleichungssystem lässt sich leicht für den homogenen und inhomogenen Fall lösen (siehe Kapitel A.1). Damit kann eine Gesamtlösung für das spezielle Anfangswertproblem der Bereiche vor, während und nach dem Impuls berechnet werden (siehe Kapitel A.2).

Aus der Anpassung dieser Theoriekurve an eine Messkurve kann die spezifische Wärme berechnet werden. Dazu werden zunächst die theoretischen Temperaturverläufe vor und nach dem Impuls in den Impuls hinein extrapoliert. Anschließend wird eine Zeit t' so bestimmt, dass sich aus der Differenz dieser Temperaturverläufe bei $t = t_1 + t'$ ein ΔT ergibt, mit dem sich über die Beziehung

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (3.11)$$

die Wärmekapazität berechnen lässt. Dabei ist mit t_1 der Anfang des Impulses bezeichnet. Die Zeit t' ist nur abhängig von den Relaxationszeiten τ_T und τ_P und vom

Verhältnis v (siehe Kapitel A.3). Die Heizleistung ergibt sich mit $\Delta Q = Pt_{\text{imp}}$ aus der Heizleistung während des Impulses P und der Impulsdauer t_{imp} .

Möchte man berechnen, wie stark ein schwach gekoppeltes Thermometer die Bestimmung der Temperatur der Probe beeinflusst, kann man $\Delta T_P/\Delta T_T$ berechnen (siehe Kapitel A.4). Es zeigt sich, dass vor dem Impuls und etwa $5\tau_T$ nach Ende des Impulses

$$\frac{\Delta T_P}{\Delta T_T} \approx 1 - \frac{\tau_T}{\tau_P} \quad (3.12)$$

eine gute Näherung für die Erhöhung der Thermometertemperatur gegenüber der Proben temperatur ist. Messungen eines Frequenzganges nach der AC-Methode [65] erlauben unter bestimmten Bedingungen die direkte Bestimmung der internen Relaxationszeit. Bei der hier verwendeten Art der Präparation liegt sie bei etwa 15 ms. Die externen Relaxationszeiten liegen bei niedrigen Drücken bei etwa 100 s und fallen mit steigendem Druck auf bis zu 10 s ab. Damit liegt die Temperaturerhöhung durch das Thermometer bei etwa 0.15%. Also kann der Einfluss eines schlecht angekoppelten Thermometers vernachlässigt werden.

3.4.2 Einfluss der elektronischen Integration

Die Temperatur der Probe wird über die Messung eines ohmschen temperaturabhängigen Widerstandes durchgeführt. Dies ist immer mit der Erzeugung von Joulescher Wärme verbunden. Dieser Wärmeeintrag muss um so kleiner gehalten werden, je schlechter die Ankopplung des Thermometers an das Bad ist. Je tiefer die Temperaturen werden, desto geringer muss die Heizleistung sein, um die so genannte Selbsterwärmung, also die Erhöhung der Temperatur des Thermometers durch die Messströme, zu verhindern. Bei 350 mK kann man $\tau \approx 50$ s und $C \approx 15 \mu\text{J/K}$ als Richtwerte verwenden. Dann erhält man mit $\kappa = C/\tau$ einen Wärmewiderstand von $\kappa \approx 0.3 \mu\text{W/K}$. Soll die Temperaturerhöhung durch Selbsterwärmung unterhalb von 0.1 mK bleiben, so dürfen nur $P = \kappa\Delta T \approx 30$ pW im Thermometer dissipiert werden.

Die Messung eines Widerstands mit so geringen Leistungen ist nur möglich, wenn zur Vermeidung eines starken Rauschens bei der Messung ein Tiefpassfilter eingesetzt wird. Es lässt sich leicht zeigen, dass die Beeinflussung der Messung durch einen Tiefpassfilter der Beeinflussung der Messung durch ein schwach angekoppeltes Thermometer sehr ähnlich ist (siehe Kapitel A.5). Dabei übernimmt die Integrationszeit des Filters τ_I die Rolle der internen Relaxationszeit τ_T . Da von der hier benutzten Brücke¹⁶ eine

¹⁶AVS 45, RV-Elekroniikka Oy, Finnland

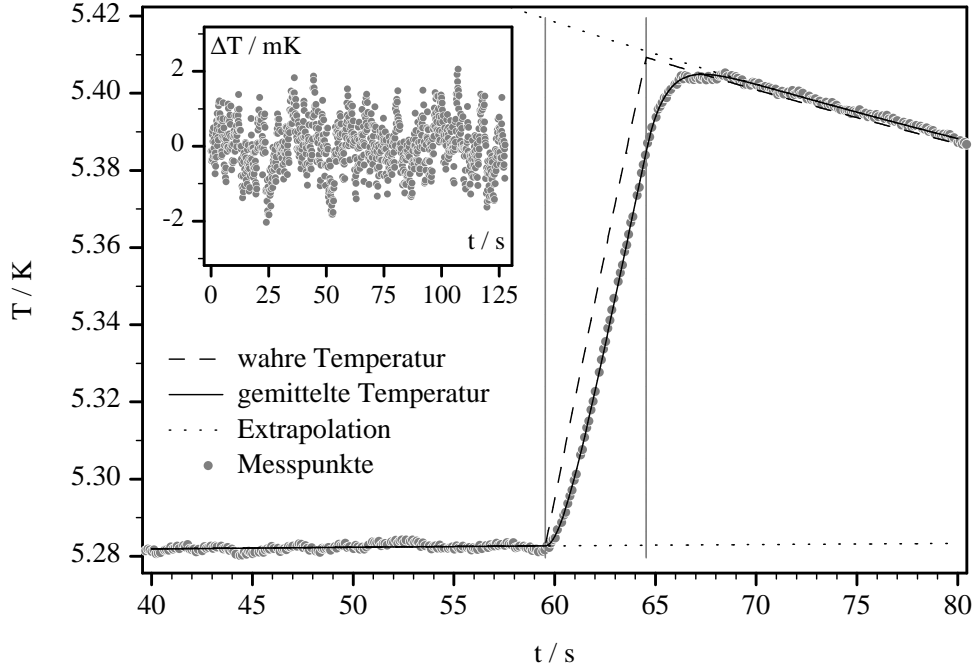


Abbildung 3.8: Gemessener Temperaturverlauf zusammen mit Gleichung (A.13) (wahrer Temperaturverlauf in der Probe) und Gleichung (A.14) (gemittelter Temperaturverlauf) in der Nähe des Heizimpulses. Der Inset zeigt die Abweichung von Gleichung (A.14) während der gesamten Messung. Die Parameter für die Anpassung lauten: $\Delta T_{T0} = -5.825$ mK, $\tau_p = 77.57$ s, $\tau_I = 0.996$ s, $T_{\text{Bad}} = 5.285$ K und $P/C_P = 26.12$ mK/s. Der Impuls wurde ausgelöst bei $t_1 = 59.54$ s und war $t_{\text{imp}} = 4.998$ s lang, markiert durch die vertikalen Linien.

Integrationszeit von 1 s verwendet wird, muss die Relaxationszeit der Probe größer sein als 100 s, um einen Fehler von unter 1% zu verursachen. Da dies nicht gewährleistet ist, muss diese Integrationszeit bei der Auswertung der gemessenen Temperaturverläufe berücksichtigt werden.

3.4.3 Vergleich mit Messdaten

An einer Messkurve soll hier exemplarisch gezeigt werden, dass sich ein gemessener Temperaturgang mit diesem Modell beschreiben lässt. Wie in Abbildung 3.8 zu sehen ist, weichen die Messpunkte während des Impulses nicht mehr von der angepassten Modellkurve (durchgezogene Linie) ab als vor oder nach dem Impuls. Da sich eine

Anpassung bei allen gemessenen Temperaturgängen mit ähnlicher Qualität erreichen lässt, kann mit dieser Vorgehensweise im gesamten untersuchten Temperatur- und Druckbereich die Wärmekapazität berechnet werden.

Durch die explizite Berücksichtigung eines schlecht angekoppelten Thermometers bzw. der elektronischen Integration ist eine Bestimmung der Wärmekapazität auch dann noch möglich, wenn eine Auswertung wie nach der einfachen Relaxationsmethode von Bachmann et al. [76] keine zuverlässigen Ergebnisse mehr liefert.

3.5 Messablauf

Für eine Messung der spezifischen Wärme ist die genaue Kenntnis der Temperatur notwendig. Leider zeigen die verwendeten Thermometer eine starke Druckabhängigkeit, so dass nach jedem Druckschritt eine erneute Kalibrierung des Thermometers notwendig ist (siehe Abbildung 3.6). Dies bedingt zwei mögliche Vorgehensweisen bei der Messung: Ist die Relaxationszeit vergleichsweise kurz, kann nach jedem Heizimpuls gewartet werden, bis das System relaxiert ist. Dann hat die Probe die gleiche Temperatur wie die Zelle, und es kann ein Kalibrierpunkt aufgenommen werden, indem der Widerstand des Probenthermometers zusammen mit der Temperatur der Zelle über ein kalibriertes Germaniumthermometer gemessen wird. So werden die Kalibrierung des Thermometers und die Messung der spezifischen Wärme parallel durchgeführt. Es ist nur ein einmaliges Abkühlen auf 300 mK notwendig, und es werden ebenso viele Kalibrierpunkte wie spezifische-Wärme-Messpunkte aufgenommen. Ist die Relaxationszeit sehr lang, kann auch zuerst eine Kalibrierung des Thermometers durchgeführt werden, wobei vergleichsweise wenig Temperaturen eingestellt werden müssen. Danach kann die Messung der Wärmekapazität durchgeführt werden, ohne nach jedem Heizimpuls auf die vollständige Relaxation der Probe warten zu müssen. Hier sind dann jedoch zwei Abkühlvorgänge erforderlich. Welche Vorgehensweise die schnellere ist, muss im Einzelfall entschieden werden. Die Qualität der Messung wird davon nicht beeinflusst.

Alle Messungen wurden in dem vorgestellten ^3He -Kryostateneinsatz durchgeführt. Nach dem Druckenlegen, Einbauen und Abkühlen auf 300 mK kann die Messung gestartet werden. Die Temperatur des ^3He -Topfes wird bei Temperaturen größer als 1.1 K durch die Messung eines 100Ω Allen-Bradley Widerstandes mit einer AC-Widerstandsbrücke¹⁷ bestimmt. Unterhalb von 1.1 K wird ein Philips-SMD-Widerstand ver-

¹⁷AVS 46, RV-Elekroniikka Oy, Finnland

wendet. Stabilisiert wird die Temperatur mit einem PID-Regler¹⁸. Da die AC-Widerstandsbrücke die Messung der Amplitude einer Wechselspannung zur Widerstandsbestimmung verwendet, ist die Thermospannung der Zuleitungsdrähte korrigiert. Die Temperatur der Zelle wird über ein Germanium-Widerstandsthermometer bestimmt. Hier wird eine ähnliche Brücke¹⁹ verwendet. Das analoge Ausgangssignal dieser Brücke wird mit einem Voltmeter²⁰ gemessen und kann so vom Rechner eingelesen werden. Die Temperatur der Probe wird ebenfalls über eine solche Brücke bestimmt.

Soll zuerst das Probenthermometer kalibriert werden, werden im gesamten Temperaturbereich etwa 40-50 Kalibrierpunkte aufgenommen. Dann kann mit der Messung der spezifischen Wärme begonnen werden. Dabei wird das Ausgangssignal der Brücke des Probenwiderstandes mit einem Digitalvoltmeter²¹ aufgezeichnet. Dieses Voltmeter verfügt über ausreichend Speicher, um mehrere tausend Messwerte aufzunehmen. Durch eine interne Uhr können die einzelnen Messwerte mit einem „Zeitstempel“ versehen werden. Der Heizstrom wird mit einer DC-Kalibrierstromquelle²² erzeugt, die Heizspannung mit einem empfindlichen Voltmeter²³ gemessen.

Es wird wie folgt vorgegangen: Der die Messung steuernde Rechner weist das für die Messung der Probentemperatur zuständige Voltmeter an, mit der Datenaufnahme zu beginnen. Bevor der Impuls ausgelöst wird, wird auch das Voltmeter der Heizspannung angewiesen, Messwerte aufzunehmen. Danach wird für eine gewisse Zeit die Heizerspannung im stromlosen Zustand gemessen. Anschließend wird der Heizimpuls erzeugt, indem die Stromquelle aktiviert und nach Ablauf der Impulszeit wieder deaktiviert wird. Nun wird noch einmal eine gewisse Zeit die Heizerspannung im stromlosen Zustand gemessen, danach wird die Messung des Voltmeters der Heizspannung gestoppt. Da vor und nach dem Impuls Messwerte im stromlosen Zustand aufgenommen werden, kann die Heizspannung um die Thermospannung der Heizersuleitungen korrigiert werden. Nach Ablauf der Messung wird schließlich auch das Voltmeter der Probentemperatur angehalten. Nun können die Daten beider Voltmeter ausgelesen werden. Aus diesen Daten wird grob die Höhe des Temperatursprungs berechnet und der Heizstrom wird so korrigiert, dass die gewünschte Sprunghöhe erreicht wird. Danach wird gegebenenfalls eine neue Badtemperatur angefahren. Nun kann ein neuer Messzyklus gestartet werden. Nach Ende der Messung werden die etwa 300 Temperaturgänge, die

¹⁸TS 530, RV-Elekroniikka Oy, Finnland

¹⁹AVS 45, RV-Elekroniikka Oy, Finnland

²⁰HP 34401A Digitalmultimeter

²¹Keithley 2700 Multimeter

²²Knick DC-Calibrator J 152

²³Keithley 182 Sensitive Digitalvoltmeter

pro Messung anfallen, automatisiert ausgewertet.

Die Druckbestimmung erfolgt durch Messung der Wechselfeldsuszeptibilität der Probe. Dabei wird die Selbstinduktivität der Spule im Druckzylinder (siehe Abbildung 3.7) gemessen. Da die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur T_C zur Supraleitung des als Druckmedium verwendeten Indiums gut bekannt ist [63], kann durch die Bestimmung von T_C der Druck ermittelt werden. Dabei wird mit der Wechselspannung des Oszillators eines Lock-In-Verstärkers²⁴ ein Wechselfeld in der Spule erzeugt. Wird die Spannung an der Spule mit diesem Lock-In-Verstärker gemessen, kann durch eine Änderung der Induktionsspannung die Flussänderung durch den Meissner-Ochsenfeld-Effekt im Indium beobachtet werden. Da mit dem Probenthermometer ein Thermometer zur Verfügung steht, welches einen sehr guten Wärmekontakt zum Indium hat, ist keine unbeobachtete Erwärmung der Probe durch Induktionsheizung zu befürchten.

3.6 Auswertung und Fehlerbetrachtung

3.6.1 Temperatur

Die genaue Kenntnis der Temperatur der Probe ist für eine möglichst genaue Bestimmung der Wärmekapazität unerlässlich. Daher muss die Kalibrierung des Thermometers mit großer Sorgfalt erfolgen.

Die Stützpunkte der Thermometerkalibrierung, die vor oder während der Messung gewonnen wurden, wurden mit einem Polynom der Form

$$\ln(R) = \sum_{i=0}^n c_i \ln(T)^i \quad \text{mit} \quad n = 4 \dots 7 \quad (3.13)$$

approximiert. Mit einem solchen Polynom können die Kalibrierpunkte mit einer Genauigkeit von $\Delta T/T \approx 10^{-4}$ beschrieben werden. Der Temperaturfehler ergibt sich aus den Fehlern der Widerstandsmessung der zwei Thermometer. Die absolute Genauigkeit der Widerstandsmessung liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-5}$. Das entspricht im ungünstigsten Fall - bei hohen Temperaturen, wenn die Kennlinie des verwendeten Germaniumthermometers schon recht flach ist - einem Temperaturfehler von ebenfalls $\Delta T/T \approx 5 \cdot 10^{-5}$. Die verwendeten Probenthermometer weisen eine deutlich flachere Kennlinie auf. Bei 6 K ergibt sich so ein Fehler von maximal $\Delta T/T \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Daraus folgt ein absoluter Temperaturfehler von 0.2%. Bei der Berechnung der Wärmekapazität muss allerdings berücksichtigt werden, dass nur Temperaturdifferenzen gemessen werden. Die relative

²⁴EG&G Princeton Applied Research, 5210 Lock-In Amplifier

Genauigkeit der Messbrücke ist jedoch etwa eine Größenordnung höher als die absolute.

3.6.2 Spezifische Wärme

Nachdem, wie in 3.5 beschrieben, die Temperaturgänge während des Heizimpulses aufgenommen wurden, kann die Theoriekurve (A.14) an die Messpunkte angepasst werden. Aus dieser Anpassung wird dann, wie in Kapitel A.3 angegeben, die Zeit t' berechnet, bei welcher die Differenz ΔT zwischen den Exponentialverläufen vor und nach dem Impuls bestimmt werden muss, um die korrekte Wärmekapazität zu erhalten. Ein Problem stellt hier die Zeitskala dar, denn es werden zwei Uhren verwendet. Eine Uhr im Multimeter legt die Zeitskala der Messkurve fest, während eine Uhr im Steuercomputer die Zeitskala des Impulses festlegt. Da hier nur jeweils über kurze Zeiträume gemessen wird, sind die Gangunterschiede beider Uhren zu vernachlässigen, nicht jedoch eine mögliche Verschiebung der Zeitskalen untereinander. Dies ist schon aufgrund von Verzögerungen der Steuerkommandos durch den IEEE-Bus, der die Messgeräte mit dem Rechner verbindet, nicht auszuschließen. Dieses Problem kann gelöst werden, indem der Temperaturverlauf auch während des Impulses aufgenommen wird. Da der Temperaturverlauf während des Impulses sehr steil ist, kann die Verschiebung der Zeitskalen zuverlässig bestimmt werden, indem bei der Anpassung der Theoriekurven an die Messdaten eine mögliche Zeitverschiebung als zusätzlicher Parameter berücksichtigt wird. Dabei zeigt sich, dass die Zeitskalen tatsächlich um etwa 150 ms gegeneinander verschoben sind und eine entsprechende Korrektur durchgeführt werden muss.

Ist ΔT bestimmt, kann mit $C = \Delta Q / \Delta T$ die Wärmekapazität der Probenanordnung berechnet werden. Bei $\Delta Q = UI t_{\text{imp}}$ weist t_{imp} mit $\Delta t/t \approx 5 \cdot 10^{-5}$ den größten Fehler auf. Beim ΔT ist in Anbetracht der Güte der Anpassung (siehe Abbildung 3.8) ein Fehler in der gleichen Größenordnung festzustellen, so dass von einem Gesamtfehler von 0.1% ausgegangen werden kann.

Nachdem die Wärmekapazität der Probenanordnung bekannt ist, muss sie um die Addendakapazitäten korrigiert werden. Die Massen aller Bestandteile der Probenanordnung können während der Präparation durch Wägung bestimmt werden. Der Wägefehler kann hier vernachlässigt werden, da er kleiner ist als $\Delta m/m = 10^{-6}$. Die Wärmekapazitäten des verwendeten Aluminiums [79, 80], der Al_2O_3 -Keramik [72] und des Diamantpulvers können aufgrund der geringen spezifischen Wärme vernachlässigt werden. Ihr Anteil an der Gesamtkapazität liegt bei 6 K unterhalb von 0.3% und

nimmt mit fallender Temperatur schnell ab. Ebenfalls vernachlässigt werden können die verwendeten Kleber. Sie haben zwar eine vergleichsweise hohe Wärmekapazität [81], jedoch sind die verwendeten Mengen so klein, dass auch hier kein nennenswerter Beitrag entsteht. Ein weiterer Beitrag zu den Addenda wird vom verwendeten Kupfermantel verursacht. Die Wärmekapazität von Kupfer ist gut bekannt [82]. Sein Anteil an der Gesamtwärmekapazität beträgt bis zu 3% und wurde korrigiert. Die Druckabhängigkeit kann jedoch vernachlässigt werden. Den größten Addendabeitrag liefert das verwendete Indium. Da es sich um ein weiches Material mit geringer Debye-Temperatur handelt, ist seine spezifische Wärme auch bei tiefen Temperaturen noch vergleichsweise hoch. Sie kann am oberen Ende des hier untersuchten Temperaturbereichs bis zu 50% der Gesamtkapazität erreichen. Die Wärmekapazität von Indium ist seit langem bekannt [83, 84], jedoch sind zwei Punkte besonders zu beachten: Zum einen muss die Druckabhängigkeit des supraleitenden Phasenübergangs berücksichtigt werden, zum anderen ist auch der Phononenanteil der Wärmekapazität druckabhängig.

Die Wärmekapazität des Indiums bei Temperaturen unterhalb von T_C lässt sich leicht berechnen, wenn die Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes bekannt ist. Durch die Rutgers-Formel [85] ist ein Zusammenhang zwischen der Steigung des kritischen Feldes dB_C/dT bei $T = T_C$ und dem Sprung der spezifischen Wärme bei $T = T_C$ gegeben. Das kritische Feld kann im Falle des Indiums durch folgende empirische Beziehung sehr gut beschrieben werden:

$$B_C(T) = B_{C0} \cdot (1 - (\frac{T}{T_C})^2 - a \sin(\pi(\frac{T}{T_C})^2)) \quad (3.14)$$

Der Parameter a lässt sich aus Nulldruckmessungen der spezifischen Wärme gewinnen [84]. Da der Sinus-Therm aufgrund des kleinen Wertes von $a = 0.021$ nur eine kleine Korrektur darstellt, wird die Druckabhängigkeit von a vernachlässigt. Damit kann der supraleitende Beitrag zur spezifischen Wärme abhängig vom Druck bestimmt werden, da das T_C selbst und die Sprunghöhe in der spezifischen Wärme bei $T = T_C$ den Messdaten entnommen werden kann. Die Druckabhängigkeit des Phononenanteils der spezifischen Wärme kann abgeschätzt werden, da die Druckabhängigkeit der Debye-Temperatur bis zu Drücken von 0.8 GPa bekannt ist [86]. Geht man davon aus, dass die nach [86] lineare Druckabhängigkeit der Debye-Temperatur zu höheren Drücken extrapoliert werden kann, ergibt sich bei 6 K eine Verminderung der Wärmekapazität des Indiums durch einen Druck von 3 GPa um etwa 25%. Die Zuverlässigkeit dieser Extrapolation ist schwer abzuschätzen. Geht man vorsichtig davon aus, dass sie die Druckabhängigkeit nur auf 5% genau wiedergibt, so erhält man für die Wärmekapazität des Indiums einen Fehler von 1.5%, der sich bei 6 K als ein Fehler von ebenfalls 1.5%

in der spezifischen Wärme auswirkt. Da der Anteil der Indiumkapazität stark mit T fällt, beträgt dieser Fehler bei 4 K nur noch 0.5%.

Beachtet werden muss weiterhin, dass die Temperaturskalen der Addendakapazität und der gemessenen Probenkapazität nicht übereinstimmen müssen. Um diesen Effekt zu bewerten, kann man den absoluten Fehler in der Temperatur auf einen Fehler der Addendakapazität übertragen. Ein Fehler von 0.2% in T wirkt sich so mit maximal 3% in der Addendakapazität aus. Insgesamt ergibt sich so bei Nulldruck und 6 K ein Fehler von etwa $\Delta C/C = \pm 3\%$, der bei 4 K schon auf $\Delta C/C = \pm 1\%$ abgefallen ist. Bei einem Druck von 3 GPa steigt dieser Fehler bei 6 K auf etwa $\Delta C/C = \pm 4.5\%$ an, bei 4 K sind es noch $\Delta C/C = \pm 1.5\%$.

3.6.3 Druck

Der Druck wird über die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung von Indium bestimmt [63]. Das T_C lässt sich dabei sowohl aus den kalorischen Daten als auch aus einer Suszeptibilitätsmessung bestimmen. Da die Auflösung der kalorischen Daten weit geringer ist, als die einer Suszeptibilitätsmessung, wird letztere zur Druckbestimmung herangezogen. Das Indium ist gleichzeitig das Druckmedium, und daher kann der Druck direkt am Probenort bestimmt werden. Zudem kann aus der Breite des Übergangs abgeschätzt werden, wie groß die Druckgradienten in der Probe sind. Es zeigt sich, dass die Nulldrucksprungbreite bei etwa 20 mK liegt, mit dem Druck ansteigt und bei den höchsten Drücken etwa 40 mK bis 50 mK erreicht. Die Nulldrucksprungbreite entspricht etwa der natürlichen Sprungbreite eines Elementsupraleiters bei Messung durch AC-Suszeptibilität mit niedrigen Frequenzen [87]. Die Verbreiterung bei höheren Drücken wird durch Druckinhomogenitäten verursacht. Damit erhält man aus 30 mK Sprungverbreiterung eine Druckverteilung von etwa ± 0.05 GPa bei 3 GPa. Dies entspricht 1.5%. Der absolute Druckfehler ergibt sich aus der Wiederholgenauigkeit der Suszeptibilitätsmessung, da die druckbedingte Verschiebung der Sprungtemperatur aus der Differenz der mit der gleichen Präparation gemessenen Nulldruck-Sprungtemperatur zur Sprungtemperatur unter Druck ermittelt wird. Da bei beiden Messungen der selbe Aufbau verwendet wird, sind systematische Fehler weitgehend ausgeschaltet. Jedoch ergibt sich eine gewisse Unsicherheit bei der Bestimmung der Lage des T_C . Dieser Fehler kann mit jeweils etwa ± 2 mK abgeschätzt werden. Übertragen auf den Druck ergibt sich so in der Summe ein Druckfehler von $\Delta P = \pm 1.5\% \pm 0.01$ GPa.

4 Das Materialsystem $\text{CePd}_2(\text{Al,Ga})_3$

4.1 CePd_2Al_3

Nachdem bei den intermetallischen Verbindungen UNi_2Al_3 und UPd_2Al_3 Koexistenz von Supraleitung und Antiferromagnetismus gefunden worden war [3, 88], wurden auch andere 1-2-3 Systeme auf ihre Tieftemperatureigenschaften hin untersucht. Dabei wurde im Jahre 1992 das antiferromagnetische Schwere-Fermionen-System CePd_2Al_3 entdeckt [89]. Es hat die selbe hexagonale PrNi_2Al_3 -Kristallstruktur wie UNi_2Al_3 oder UPd_2Al_3 (Raumgruppe $P6/mmm$, Abbildung 4.1). Die Gitterkonstanten wurden

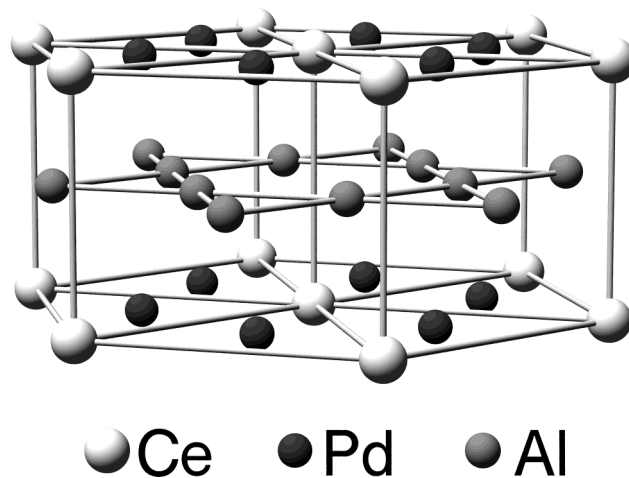


Abbildung 4.1: Die PrNi_2Al_3 -Struktur von CePd_2Al_3

durch Röntgenuntersuchungen zu $a=5.470\text{\AA}$ und $c=4.216\text{\AA}$ bestimmt. Der kürzeste Ce-Ce-Abstand liegt damit deutlich oberhalb des Hill-Limits von 3.4\AA , so dass kein direkter Überlapp der 4f-Wellenfunktionen stattfindet und eine direkte Wechselwirkung der Ce-Momente ausgeschlossen werden kann. Als Wechselwirkung zwischen den Cer-Momenten kommen also nur noch indirekte Wechselwirkungen wie die RKKY-Wechselwirkung in Frage.

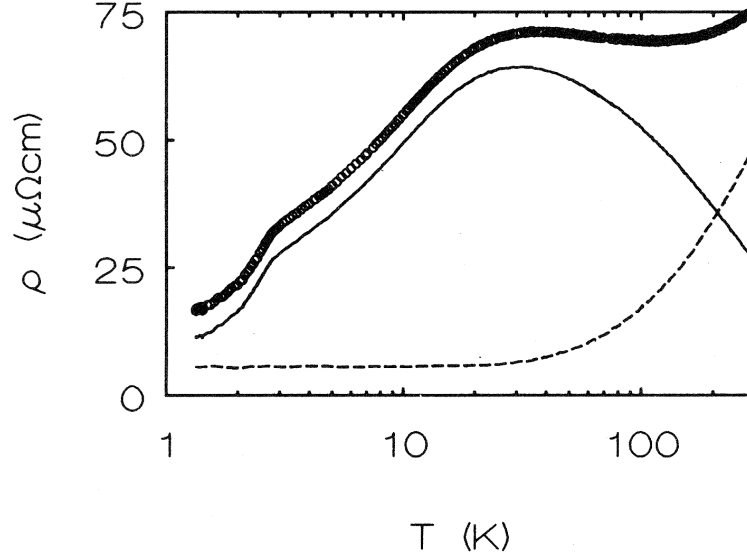


Abbildung 4.2: Spezifischer Widerstand von CePd_2Al_3 . Die durchgezogene Linie stellt den magnetische Anteil dar. Die gestrichelte Linie beschreibt den Widerstand von LaPd_2Al_3 (aus [90]).

Polykristallines CePd_2Al_3 ist ein Antiferromagnet mit einem T_N von etwa 2.7 K. Sein elektrischer Widerstand zeigt das typische Verhalten eines Kondo-Gitters (siehe Abbildung 4.2). Im Temperaturbereich von 45 K bis 300 K ist ein $-\log T$ -Verhalten im Widerstand zu beobachten. Bei etwa 30 K durchläuft der Widerstand ein Maximum und fällt mit weiter sinkender Temperatur stark ab, wobei die Krümmung, durch den Kondo-Effekt bedingt, immer noch positiv ist. Bei 2.7 K tritt schließlich ein Knick in der Widerstandskurve auf, verursacht durch das Einsetzen von langreichweitiger Ordnung [89, 90]. Aus der Magnetfeldabhängigkeit der Suszeptibilität und Magnetisierungsmessungen ist zu entnehmen, dass es sich um antiferromagnetische Ordnung handelt.

Oberhalb von 100 K folgt die Suszeptibilität dem Curie-Weiss-Gesetz mit einer negativen Curie-Temperatur von $\Theta_C = -35$ K und einem effektiven paramagnetischen Moment von $2.4 \mu_B$ pro Ce-Atom. Dies entspricht fast dem Moment des freien Cer-Atoms von $2.53 \mu_B$ [89]. Unterhalb von 100 K gibt es deutliche Abweichungen vom Curieverhalten. Diese sind auf den Einfluss des Kristallfeldes zurückzuführen. Im kristallelektrischen Feld eines hexagonalen Gitters wird der sechsfach entartete Ce^{+3} Zustand in drei Dubletts aufgespalten. Aus den Suszeptibilitätsdaten lässt sich ermitteln, dass der Abstand zwischen dem untersten $J=\pm 1/2$ -Zustand zu dem ersten angeregten $J=\pm 3/2$ -Zustand etwa $\Delta_{CF1} = 33$ K beträgt. Der Abstand zum energetisch höchsten $J=\pm 5/2$ -Zustand wird zu $\Delta_{CF2} = 1860$ K bestimmt [90]. Durch inelastische Neutro-

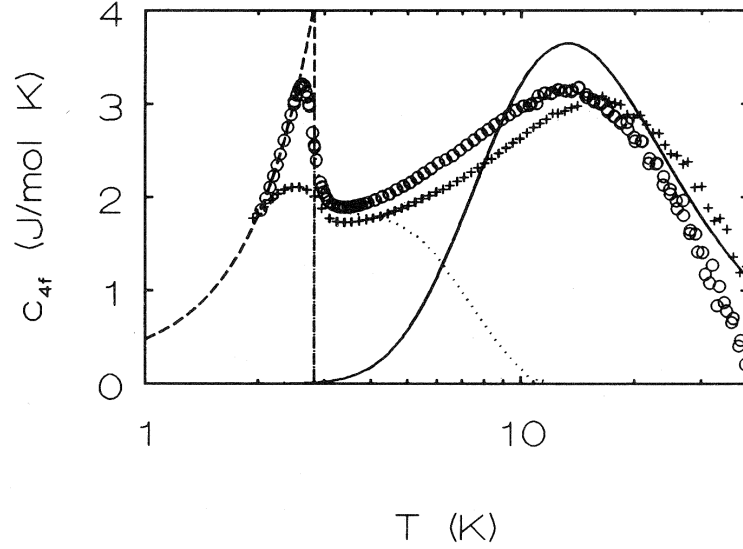


Abbildung 4.3: Magnetische spezifische Wärme von CePd_2Al_3 . Die durchgezogene Linie beschreibt den Beitrag des Kristallfeldes, die gepunktete den Kondo-Beitrag und die gestrichelte einen idealen Mean-Field-Übergang (aus [90]).

nenstreuung konnte der Wert für Δ_{CF1} bestätigt werden [91]. Für die Gesamtaufspaltung ergab sich eine untere Grenze von 600 K. Die Extrapolationen der Kristallfeldaufspaltung von NdPd_2Al_3 zu CePd_2Al_3 bestätigen dieses Aufspaltungsschema zumindest qualitativ [92].

Elastische Neutronenstreuung hat ergeben, dass die Momente des Ce in den Ce-Ebenen ferromagnetisch geordnet sind und diese Ebenen antiferromagnetisch über die c -Achse koppeln [93, 94]. Das ordnende Moment wurde zu $0.38 \mu_B$ bzw. $0.47 \mu_B$ bestimmt [93, 94]. Das zu erwartende ordnende Moment eines $J=1/2$ -Zustandes mit in der Basalebene liegenden Momenten beträgt $1.28 \mu_B$ [95, 96]. Hier ist das Moment also deutlich reduziert, was auf eine Abschirmung der Momente durch den Kondo-Effekt hindeutet.

Messungen der spezifischen Wärme zeigen mit $\gamma = 380 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ [89] bzw. $\gamma = 338 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ [90] einen für Schwere-Fermionen-Systeme typischen erhöhten Wert. Beide Messungen zeigen eine deutliche Mean-Field ähnliche Anomalie bei 2.7 K (siehe Abbildung 4.3). In den Daten ist eine Schottky-Anomalie bei 33 K nachzuweisen, die von der Kristallfeldaufspaltung verursacht wird, konsistent mit den Magnetisierungsmessungen und der inelastischen Neutronenstreuung. Bei Temperaturen knapp oberhalb von T_N kann eine zweite, einer Schottky-Anomalie ähnliche Struktur nach-

gewiesen werden. Geht man davon aus, dass es sich um den Kondo-Beitrag zur spezifischen Wärme handelt, kann mit dem Modell von Desgranges und Rasul [97] auf eine Kondo-Temperatur von etwa $T_K \approx 19$ K geschlossen werden. Gestützt wird diese Analyse von den Ergebnissen der inelastischen Neutronenstreuung, bei der sich ein Wert von $T_K \approx 22$ K ergibt [91]. Die Ordnungsentropie des Phasenüberganges ist mit $S_{\text{Ord}} = 0.4R \ln 2$ [89] bzw. $S_{\text{Ord}} = 0.35R \ln 2$ [90] schon deutlich gegenüber einem idealen Spin-1/2-Übergang reduziert, ebenfalls ein Hinweis auf eine starke Kondo-Abschirmung, und damit auf eine im Vergleich zu T_N hohe Kondo-Temperatur. Wenn die Kondo-Temperatur deutlich größer ist als T_N , dann folgt daraus, dass diese Verbindung weit rechts im Doniach-Diagramm [20] liegt, also nahe beim Verschwinden der magnetischen Ordnung.

Diese Annahme wird durch die Untersuchung von nicht getemperten Polykristallen gestützt [90]. Diese Proben zeigen keinerlei langreichweitige magnetische Ordnung. Da sich die Gitterkonstanten nicht signifikant von denen der ordnenden Polykristalle unterscheiden, ist ein Volumeneffekt ausgeschlossen. Es ist anzunehmen, dass die bei ungetemperten Proben zu erwartende stärkere Unordnung im Kristall die langreichweitige Ordnung verhindert. Dies ist typisch für Systeme, die sich nahe an der Grenze zwischen magnetischem und unmagnetischem Grundzustand befinden.

Die Untersuchungen an Einkristallen erbrachten ein überraschendes Ergebnis: Messungen der Suszeptibilität, des Widerstandes und auch der spezifischen Wärme geben ebenfalls keine Hinweise auf eine langreichweitige magnetische Ordnung [98, 99]. Da sich auch hier die Gitterkonstanten nicht von denen der Polykristalle unterscheiden, kann ein Volumeneffekt ebenfalls ausgeschlossen werden. Um die Ursache dieses Verhaltens zu finden, wurden NQR-Spektren dreier Kristalle untersucht [100]. Diese zeigen deutliche Anzeichen dafür, dass es bzgl. des elektrischen Kristallfeldes zwei verschiedene Umgebungen für die Aluminiumatome gibt. Da es keine strukturellen Unterschiede zwischen den Kristallen gibt, werden zwei unterschiedliche Aluminiumplätze im Gitter vermutet. Wie aus Abbildung 4.4 zu entnehmen, gibt es nur eine geringe Besetzung eines alternativen Aluminiumplatzes im getemperten Polykristall. Im ungetemperten Polykristall findet man eine etwas stärkere Besetzung, und im Einkristall ist die stärkste Besetzung dieses alternativen Aluminiumplatzes deutlich zu erkennen. Etwa 23% der Intensität werden hier durch den alternativen Platz verursacht. Damit scheint die obige These zunächst gestützt: Dieses Material liegt im Doniach-Diagramm sehr weit rechts, nahe beim Verschwinden der magnetischen Ordnung. Schon eine leichte Störung in der Al-Ebene verhindert, dass die Substanz ordnet.

Druckuntersuchungen an getemperten polykristallinem CePd_2Al_3 scheinen jedoch ein

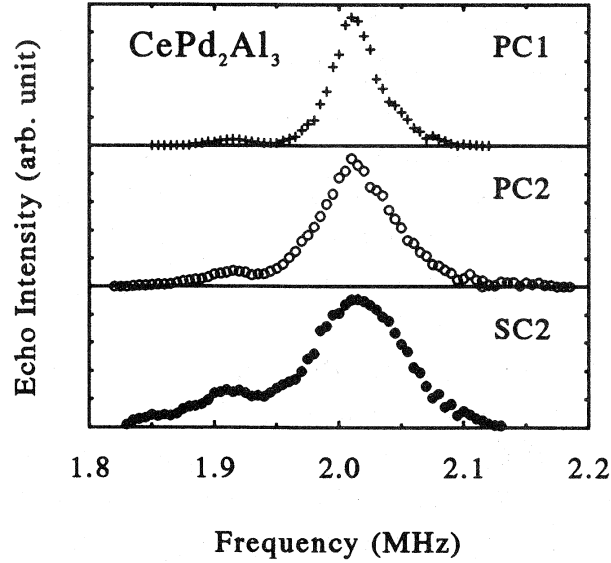
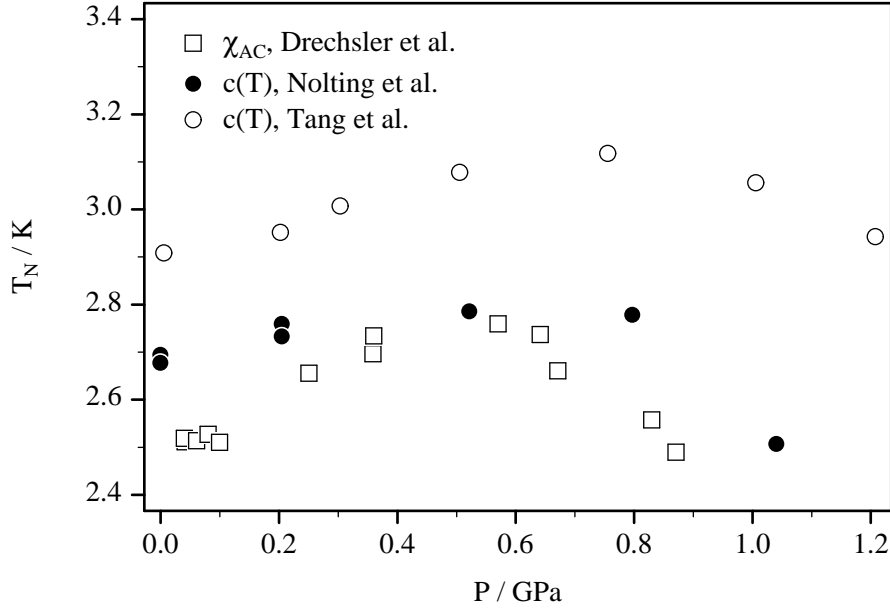


Abbildung 4.4: NQR-Spektren des $J=\pm 3/2 \leftrightarrow J=\pm 5/2$ Überganges im ^{27}Al . Gezeigt ist ein getemperter Polykristall (PC1), ein ungetemperter Polykristall (PC2) und ein Einkristall (SC2) (aus [100])

anderes Bild zu liefern. Liegt eine Substanz rechts vom Maximum im Doniach-Diagramm, so ist ein schneller Abfall von T_N mit wachsenden J , also wachsendem Druck zu erwarten. Messungen der Suszeptibilität [101, 102], der spezifischen Wärme [103, 104, 105] und des Widerstandes [96] unter Druck zeigen jedoch bei niedrigen Drücken ein Ansteigen der Ordnungstemperatur T_N und erst bei weiterer Steigerung des Druckes das erwartete Abfallen von T_N (siehe Abbildung 4.5). Die Ergebnisse der spezifischen Wärme unter Druck ergeben bei Tang et al. [105] zwar ein etwas höheres T_N und auch ein zu etwas höheren Drücken verschobenes Maximum im Phasendiagramm, qualitativ jedoch zeigen alle Messungen das gleiche Ergebnis: Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass sich das CePd_2Al_3 auf der linken Seite vom Maximum des T_N im Doniach-Diagramm befindet, und mit der Verstärkung des Wechselwirkungsparameters J durch steigenden Druck über dieses Maximum getrieben wird. Die Widerstandsmessungen wurden bis 7 GPa durchgeführt, und ab einem Druck von etwa 2 GPa wird kein magnetischer Ordnungsübergang mehr gefunden.

Um diese sich scheinbar widersprechenden Aussagen zu verstehen, wurde von Mentink et al. [100] ein Modell vorgeschlagen, bei dem die Anisotropie in diesem System berücksichtigt wird. Das Phasendiagramm von Doniach beruht auf der Annahme, dass die RKKY-Wechselwirkung und die Kondo-Wechselwirkung von demselben Wechselwirkungsparameter J bestimmt werden, und wurde für eine eindimensionale Spinkette erstellt (siehe Kapitel 2.2). Mit diesem Modell lässt sich das CePd_2Al_3 nicht beschreiben.

Abbildung 4.5: Phasendiagramm des CePd_2Al_3 (Daten aus [101, 103, 105])

Im Vergleich etwa mit den CeT_2X_2 -Verbindungen (T =Übergangsmetall, X =Si,Ge) ist der Abstand zwischen den Ce- und Pd-Atomen im CePd_2Al_3 eher klein [106]. Man kann also annehmen, dass es eine starke Wechselwirkung J_{f-d} zwischen den Ce- und Pd-Atomen gibt, die die ferromagnetische Kopplung innerhalb der Ebenen bestimmt und auch für eine starke Kondo-Abschirmung der Momente verantwortlich ist. Aus der mit 2.7 K kleinen Übergangstemperatur zur antiferromagnetischen Ordnung kann gefolgert werden, dass die Wechselwirkung J_Z der Ce-Atome entlang der c -Achse eher klein ist. Da die RKKY-Wechselwirkung oszillatorischen Charakter hat, ist es leicht möglich, dass die Kopplung sehr schwach ist, wenn sich das System nahe bei einem Nulldurchgang der RKKY-Wechselwirkung befindet. Durch Unordnung in der vermittelnden Al-Ebene ließe sich eine magnetische Ordnung dann leicht unterdrücken. Die Vermutung, dass die Wechselwirkung J_Z entlang der c -Achse sich nahe an einem Vorzeichenwechsel befindet, wird gestützt durch die Beobachtung am CePd_2Ga_3 , welches bei nahezu identischen Gitterkonstanten ferromagnetische Ordnung zeigt. Zeigen Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung einen unterschiedlichen Druckeffekt, so sind in diesem Modell auch die Druckexperimente zu verstehen: Ein durch wachsenden Druck steigendes J_Z würde die die RKKY-Wechselwirkung und damit Kopplung der Al-Ebenen stärken. Die Ordnungstemperatur T_N würde steigen. Gleichzeitig würde eine Verstärkung von J_{f-d} den Kondo-Effekt und damit die Abschirmung der Momente verstärken. Dies würde zu einem Abfallen der Ordnungstemperatur führen. Es ist durchaus vorstellbar, dass sich bei geringen Drücken die Stärkung von J_Z in höherem

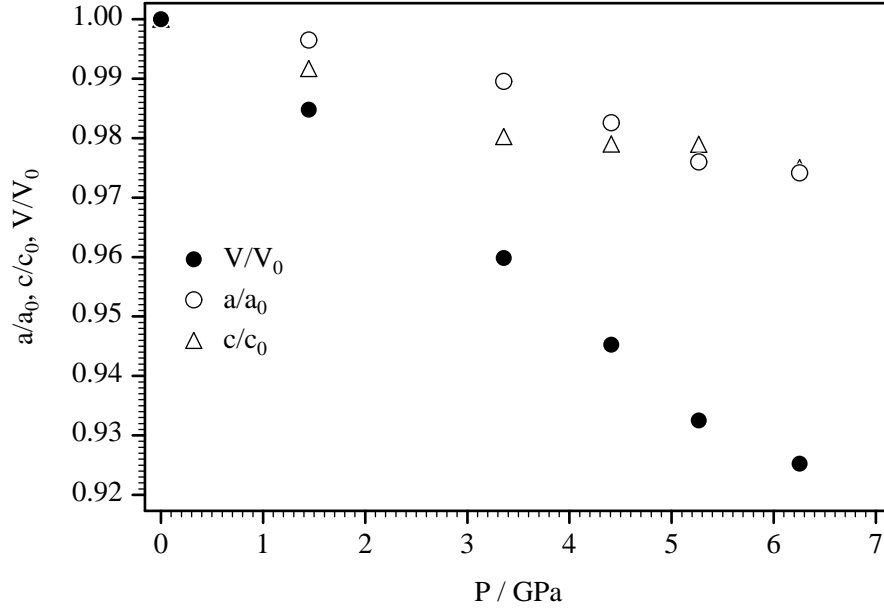
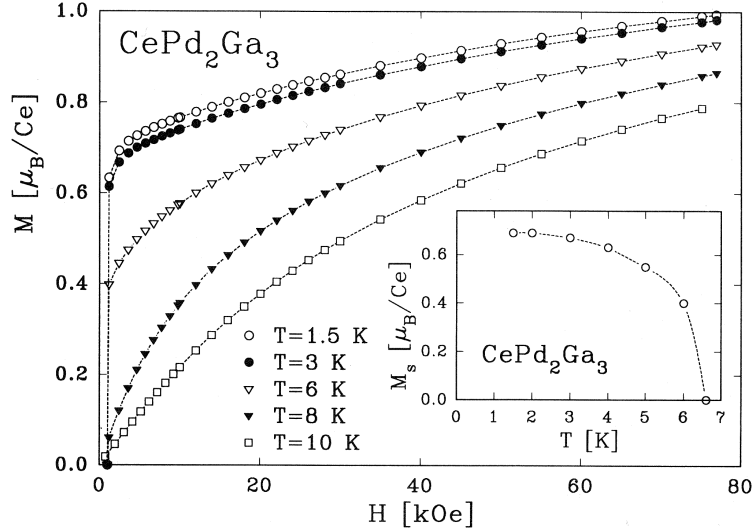


Abbildung 4.6: Anisotrope Kompressibilität von CePd₂Al₃ (Daten aus [105]). Mit a_0 , c_0 und V_0 sind die Gitterkonstanten bzw. das Volumen der Elementarzelle beim Druck $p = 0$ bezeichnet.

Maße auswirkt, und bei hohen Drücken der Einfluss von J_{f-d} dominiert. Die Kompressibilität ist, wie aus Abbildung 4.6 ersichtlich, anisotrop. Im Druckbereich unterhalb von 3 GPa ist die Kompressibilität in Richtung der c -Achse deutlich stärker als die in Richtung der a -Achse. Die Kompressibilitäten der a - und c -Achse ändern sich in diesem Druckbereich kaum. Dies spricht für eine starke Druckabhängigkeit von J_Z . Die die Kondo-Wechselwirkung bestimmende Energieskala $k_B T_K$ steigt jedoch exponentiell mit J_{f-d} an, und damit wächst auch der Druckeffekt deutlich schneller als bei der RKKY-Wechselwirkung. Hier hängt die bestimmende Energieskala $k_B T_{\text{RKKY}}$ nur quadratisch von J_Z ab, der Druckeffekt steigt also nur linear mit J_Z an. So führt der exponentielle Anstieg von T_K schließlich zu einem Abfallen von T_N . Die Annahme einer anisotropen Wechselwirkung kann somit das Verhalten dieser Legierung erklären.

4.2 CePd₂Ga₃

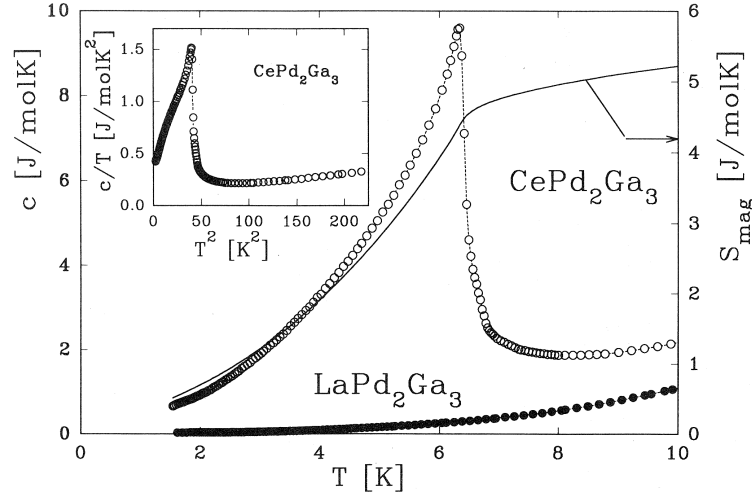
Die Verbindung CePd₂Ga₃ kristallisiert in derselben Kristallstruktur wie CePd₂Al₃ [107]. Ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich nur wenig von denen des CePd₂Al₃. Die a -Achse ist mit $a=5.4147\text{\AA}$ etwa 1% kleiner und die c -Achse ist mit $c=4.2607\text{\AA}$ etwa 1% größer als beim CePd₂Al₃. Damit würde man vermuten, dass der Kondo-

Abbildung 4.7: Magnetisierung von CePd_2Ga_3 (aus [107])

Effekt etwas stärker ausgeprägt ist, da J_{f-d} durch den kleineren Ce-Pd Abstand größer sein müsste als im CePd_2Al_3 . Über die RKKY-Wechselwirkung kann man anhand der Gitterkonstanten nur schwer eine Aussage treffen, da in diesen Systemen die RKKY-Wechselwirkung vermutlich sehr klein und damit ein Vorzeichenwechsel nicht auszuschließen ist.

Messungen des spezifischen Widerstandes zeigen fast das gleiche Bild wie in der Al-Legierung: Ein Maximum bei etwa 30 K und bei tieferen Temperaturen ein Knick, der den Übergang zu langreichweitiger Ordnung markiert. Dieser Übergang ist hier bei etwa 6.3 K zu beobachten. Aus Magnetisierungsmessungen ist ersichtlich, dass es sich um einen ferromagnetischen Übergang handelt (siehe Abbildung 4.7). Deutlich ist die spontane Magnetisierung bei Temperaturen $T \leq 6$ K zu erkennen.

Die Suszeptibilität folgt oberhalb von 200 K einem Curie-Weiß-Gesetz mit einer Curie-Temperatur von $\Theta_C = -38$ K. Eine negative Curie-Temperatur ist zwar ungewöhnlich für einen Ferromagneten, jedoch führt der Kondo-Effekt zu antiferromagnetischen Korrelationen zwischen den lokalisierten Momenten und den Leitungselektronen, so dass dies als Anzeichen für das Vorhandensein des Kondo-Effektes gewertet werden kann [107]. Das magnetische Moment kann zu $\mu = 2.72 \mu_B$ bestimmt werden, was etwas größer ist als das Moment des freien Ce^{+3} Atoms. Unterhalb von 200 K gibt es Abweichungen vom Curie-Weiß-Verhalten, welche durch Kristallfeldeffekte verursacht werden. Eine Untersuchung dieser Abweichungen führt auf eine Kristallfeldaufspaltung sehr ähnlich der des CePd_2Al_3 . Auch hier ist der Ce^{3+} -Zustand in drei Dubletts aufgespalten: Der $J=\pm 1/2$ -Zustand ist der Grundzustand, der $J=\pm 3/2$ -Zustand ist

Abbildung 4.8: Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 (aus [107])

der erste angeregte Zustand und liegt $\Delta_{CF1} = 45$ K darüber und mit $\Delta_{CF2} = 800$ K ergibt sich eine ähnliche Gesamtaufspaltung wie beim CePd_2Al_3 .

Mit elastischer Neutronenstreuung war es möglich, die magnetische Struktur aufzuklären. Wie beim CePd_2Al_3 liegen die Ce-Momente in der Basalebene, nur sind die Ebenen hier ferromagnetisch entlang der c -Achse gekoppelt [95]. Das ordnende Moment wurde zu $1.5 \mu_B$ bestimmt und ist damit größer als das Moment von $1.28 \mu_B$, welches bei einem senkrecht zur c -Achse ordnenden $J=\pm 1/2$ -Grundzustand zu erwarten ist. Eine mögliche Erklärung ist die Beimischung von Anteilen des $J=\pm 3/2$ -Zustandes zum Grundzustand. Andreani et al. [108] konnten durch eine Betrachtung des single-impurity Anderson-Modells im Magnetfeld zeigen, dass das erhöhte Moment auf eine Mischung der Kristallfeldniveaus, verursacht durch ein mittleres magnetisches Feld der Momente, zurückzuführen ist. Die Berechnung des Momentes in Abwesenheit des Kondo-Effektes ergab ein ordnendes Moment von $1.64 \mu_B$. Durch die Kondo-Abschirmung kommt es also zu einer Verkleinerung des Momentes um 10%.

Auch die Signatur in der spezifischen Wärme entspricht einer Lambda-Anomalie, wie beim CePd_2Al_3 (siehe Abbildung 4.8). Der Wert $\gamma \approx 300 \text{ mJ}/(\text{Mol K}^2)$ ist vergleichsweise hoch und zeigt, dass trotz der ferromagnetischen Ordnung auch noch Spins am Kondo-Streuprozess teilnehmen und damit den hohen Wert ermöglichen [107]. Messungen der feldabhängigen spezifischen Wärme erlauben die Anwendung des Mean-Field Resonant-Level-Modells von Bredl et al. [109] und ergeben eine Kondo-Temperatur von $T_K \approx 5.5$ K [95]. Damit ergibt sich allerdings eine kleinere Kondo-Temperatur, als zu erwarten ist, wenn man den im Vergleich zum CePd_2Al_3 kleineren Ce-Pd-Abstand berücksichtigt. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass keine vollständige Trennung zwischen

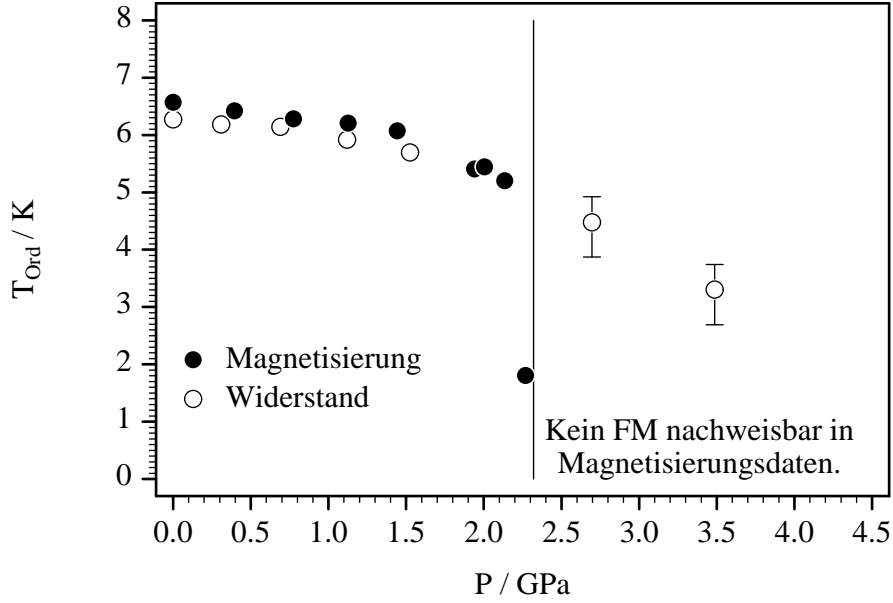


Abbildung 4.9: Phasendiagramm von CePd_2Ga_3 (Magnetisierungsdaten aus [111], Widerstandsdaten aus [96])

der durch den Kondo-Effekt dominierten Wechselwirkung in den Basalebenen und der durch die RKKY-Wechselwirkung vermittelte Kopplung senkrecht dazu angenommen werden darf. Da die Kondo-Temperatur kleiner ist als die Ordnungstemperatur, ist keine starke Abschirmung der ordnenden Momente zu erwarten. Dies ist konsistent mit dem großen ordnenden Moment. Wie zu erwarten erreicht die Entropie des Ordnungsüberganges mit $0.8R \ln 2$ fast den Wert eines idealen Spin-1/2-Überganges.

Um diese Verbindung besser zu verstehen, wurden Druckuntersuchungen durchgeführt. Widerstandsmessungen zeigen einen stetigen Abfall der Ordnungstemperatur [96]. Die Messungen wurden bis zu einem Druck von 5 GPa durchgeführt, und bei den höchsten Drücken verschwinden die Anzeichen für eine magnetische Ordnung. Dieser stetige Abfall der Ordnungstemperatur wird auch in Suszeptibilitätsdaten, die bis zu Drücken bis 0.6 GPa vorliegen, beobachtet [101, 102]. Messungen der Magnetisierung, die bei höheren Drücken durchgeführt wurden, scheinen demgegenüber ein anderes Bild zu vermitteln [110, 111]. Oberhalb von 2.3 GPa findet kein ferromagnetischer Phasenübergang bei $T > 1.4$ K statt (siehe Abbildung 4.9). Da die Auflösung der verwendeten SQUID-Technik für einen Nachweis von antiferromagnetischer Ordnung zu klein ist, kann ein antiferromagnetischer Ordnungsübergang nicht immer erkannt werden. In einer Widerstandsmessung ist dagegen nur sehr schwer zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus zu unterscheiden. Als Erklärung für diese kontroversen Beob-

achtungen könnte also ein Umschlag der magnetischen Ordnung von Ferromagnetismus zu Antiferromagnetismus bei $P = 2.3$ GPa in Frage kommen [112].

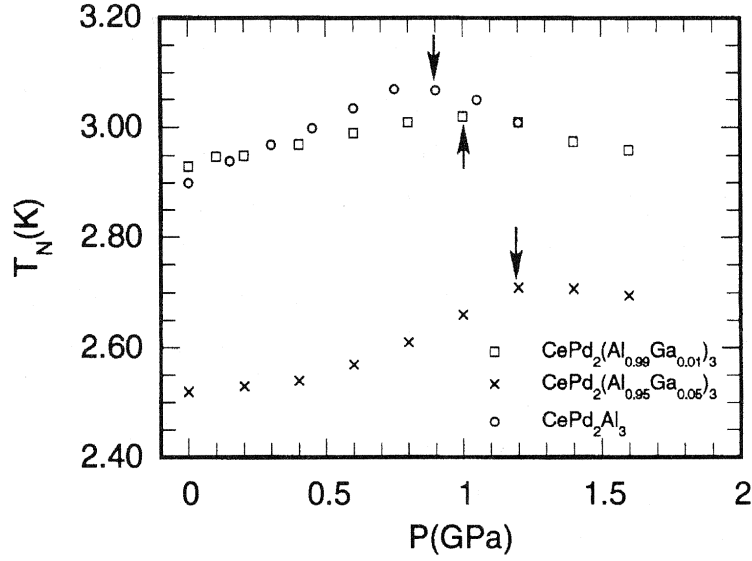
Eine andere Substanz, die ein ähnliches Verhalten zeigt, ist das bei Nulldruck ferromagnetische YbNiSn . Wird der Druck erhöht, steigt die Ordnungstemperatur zunächst bis 2 GPa von 5.5 K auf 7.7 K an, fällt bis 5 GPa wieder auf 5.4 K ab und bleibt dann bis 9.5 GPa konstant. Oberhalb von 9.5 GPa kann mit Suszeptibilitätsmessungen keine magnetische Ordnung nachgewiesen werden [113]. Messungen des elektrischen Widerstandes unter Druck reproduzieren das Phasendiagramm bis 9.5 GPa, zeigen jedoch auch bei höheren Drücken noch Anzeichen magnetischer Ordnung [114]. Auch hier wird vermutet, dass ein Übergang von Ferro- zu Antiferromagnetismus die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse ist.

Ähnlich unstimmige Messergebnisse wurden beim ferromagnetischen CeAg beobachtet. Hier zeigt sich bei Messungen der Suszeptibilität ein anfängliches Ansteigen der Ordnungstemperatur. Bei etwa 1 GPa durchläuft T_C ein Maximum, um dann bei 3 GPa abrupt zu verschwinden [115]. Die Widerstandsdaten stimmen bis etwa 1.5 GPa mit den Suszeptibilitätsdaten überein, dann jedoch steigt hier das T_C bis zu einem Druck von 3.7 GPa weiter an [116]. Hierzu muss jedoch gesagt werden, dass ältere Widerstandsdaten im Gegensatz zu [115] und [116] ein stetiges Abfallen von T_C bis 3.5 GPa zeigen [117]. In diesem System wurden daher auch Probleme bei der Handhabung der Proben, die sehr schnell an Luft oxidieren, oder aber starke Druckgradienten als Ursache für die Abweichungen diskutiert.

4.3 Quasibinäre Legierungen $\text{CePd}_2(\text{Al},\text{Ga})_3$

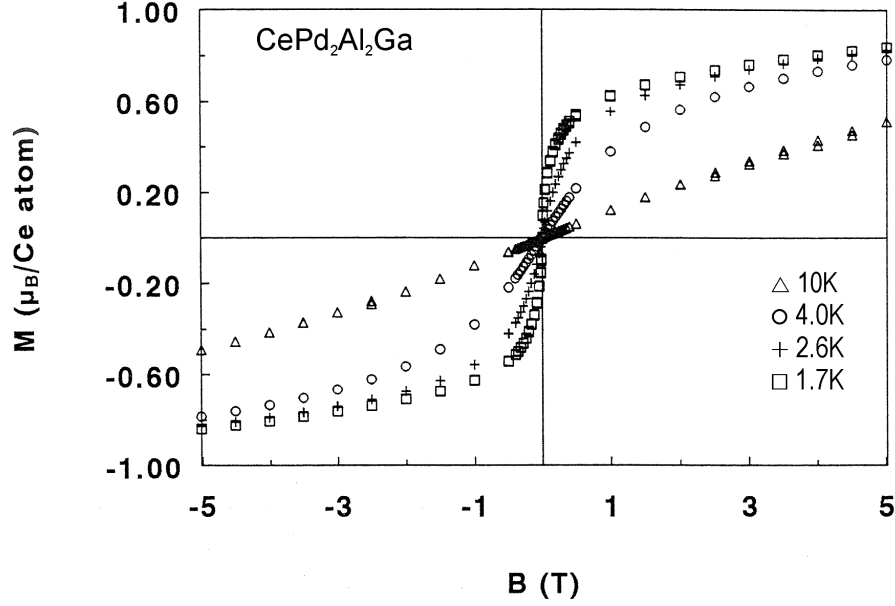
Um die Ursache für die verschiedenen Ordnungszustände der Verbindungen CePd_2Al_3 und CePd_2Ga_3 zu verstehen, sind auch Legierungsreihen untersucht worden [118]. Da bei der Ersetzung von Al durch Ga im CePd_2Al_3 die c -Achse vergrößert und die a -Achse verkleinert wird, beim Anlegen von Druck jedoch beide Achsen verkleinert werden, kann man versuchen, durch den Vergleich von Legierungsexperimenten mit Druckexperimenten den Einfluss der zwei Kopplungskonstanten entlang der c -Achse und entlang der a -Achse zu trennen. Obwohl die Substanzen die gleiche Kristallstruktur besitzen und auch die Gitterkonstanten sehr ähnlich sind, hat sich gezeigt, dass eine homogene Legierung $\text{CePd}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3$ nur im Bereich $x < 0.2$ und für $x = 1/3$ hergestellt werden kann [118, 119].

Betrachtet man zunächst den Bereich kleiner x , also die Legierungen nahe beim an-

Abbildung 4.10: Druckuntersuchungen an $\text{CePd}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3$ (aus [120])

tiferromagnetischem CePd_2Al_3 , dann zeigt sich, dass die Ordnungstemperatur mit steigender Galliumkonzentration also mit wachsender c -Achse und sich verkürzender a -Achse sinkt. Die Verlängerung der c -Achse sollte eine Verkleinerung von J_Z , und damit eine Verkleinerung der RKKY-Wechselwirkung zwischen den Ebenen bewirken. Dies würde, wie beobachtet, die Ordnungstemperatur senken. Gleichzeitig sollte die Verkürzung der a -Achse den Kondo-Effekt stärken, was ebenfalls zu einer Verminderung der Ordnungstemperatur führt. Diese Verkleinerung der Ordnungstemperatur mit steigendem x ist bei Messungen der spezifischen Wärme und des Widerstandes auch von Ludoph et al. beobachtet worden [119]. Messungen der spezifischen Wärme von Tang et al. an anderen Proben mit kleinem x liefern ein ähnliches Ergebnis [120]. Ludoph findet lediglich bei der Legierung mit $x = 0.01$ ein leichtes Ansteigen der Ordnungstemperatur. Dies ist jedoch mit einer deutlichen Verkleinerung des Restwiderstandsverhältnisses verbunden, so dass man davon ausgehen kann, dass die Unordnung in den Aluminium-Gallium-Ebenen bei dieser Legierung besonders klein ist, und so die Ordnungstemperatur erhöht wird.

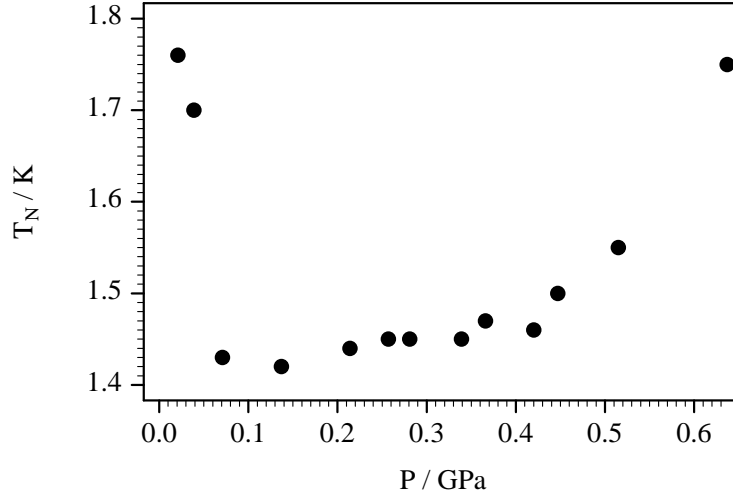
Tang et al. führten an ihren Proben auch Messungen der spezifischen Wärme unter Druck durch. Es zeigt sich, dass das Maximum im Phasendiagramm gegenüber dem reinen CePd_2Al_3 zu höheren Drücken verschoben ist (siehe Abbildung 4.10). Das Zulegieren scheint also den Druckeffekt teilweise zu kompensieren, denn es ist ein höherer Druck erforderlich, um das Maximum im Phasendiagramm zu erreichen. Damit scheint die Änderung der c -Achse für das Phasendiagramm die wichtigere Rolle zu spielen, denn hier wirken sich das Anlegen von Druck und das Zulegieren von Gallium

Abbildung 4.11: Magnetisierung von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ (aus [118])

tatsächlich entgegengesetzt aus. Der Druck verkleinert die c -Achse, das Zulegieren von Gallium verlängert sie.

Die Herstellung von homogenen Zwischenlegierungen mit $x > 0.2$ gelingt nur mit $x = 1/3$. Setzt man die obigen Folgerungen fort, so würde man durch eine weitere Verkürzung der a -Achse eine weitere Stärkung des Kondo-Effektes und damit eine weitere Verkleinerung der Momente und ein Absinken der Ordnungstemperatur erwarten. Gleichzeitig würde eine Verlängerung der c -Achse die RKKY-Wechselwirkung schwächen. Tatsächlich ist beim $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ eine gegenüber dem CePd_2Al_3 verkleinerte Ordnungstemperatur zu beobachten. Suszeptibilitätsmessungen legen aufgrund des sehr starken Signals einen ferromagnetischen Übergang bei $T_C = 1.7$ K nahe. Wie in Abbildung 4.11 zu sehen, geht aus Magnetisierungsmessungen klar hervor, dass es sich hier um einen Ferromagneten handelt. Aus den Magnetisierungsmessungen lässt sich ein ordnendes Moment von $0.6 \mu_B$ abschätzen. Dies ist ein weit größerer Wert als beim CePd_2Al_3 , der Kondo-Effekt wurde also entgegen der Erwartung geschwächt.

Dieser Umschlag von Antiferro- zu Ferromagnetismus könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich das Oszillationsverhalten der RKKY-Wechselwirkung mit wachsender Galliumkonzentration ändert. Denn obwohl Gallium und Aluminium im Periodensystem in derselben Hauptgruppe direkt untereinander stehen, ist die elektronische Struktur nicht identisch, da die Valenzorbitale aus s - und p -Elektronen unterschiedlicher Hauptquantenzahl gebildet werden. Eine kleine Änderung des Elektronenhaushal-

Abbildung 4.12: Phasendiagramm von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ (Daten aus [111])

tes und damit der Ladungsträgerdichte könnte aber durchaus einen Vorzeichenwechsel der RKKY-Wechselwirkung hervorrufen, da J_{RKKY} proportional ist zu $\cos(k_F r)/r^3$, und der Fermi-Wellenvektor k_F direkt mit der Ladungsträgerdichte verändert wird [121]. Möglich ist auch, dass die weitere Verlängerung der c -Achse den Ordnungsumschlag bewirkt. Um dies zu untersuchen sind Druckuntersuchungen am $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ geeignet, denn mit Druck kann die c -Achse wieder verkleinert werden, ohne den Elektronenhaushalt im System zu verändern.

Messungen der AC-Suszeptibilität unter Druck zeigen tatsächlich ein ungewöhnliches Verhalten [122]. Die Ordnungstemperatur fällt mit steigendem Druck erst stark ab, bleibt dann bis etwa 0.4 GPa nahezu konstant und beginnt dann langsam wieder zu steigen (siehe Abbildung 4.12). Dabei verkleinert sich die Signalstärke deutlich. Bei $p = 0.3$ GPa beträgt die Signalstärke nur noch 1/10 des Nulldruckwertes und bei $p = 0.65$ GPa nur noch etwa 1/100 [111]. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, dass die anfänglich ferromagnetische Ordnung mit steigendem Druck ihren Charakter zu Antiferromagnetismus ändert. Würde sich die Ordnung unter Druck ändern, wäre das ein starkes Argument für die Vermutung, dass der Charakter der magnetischen Ordnung vorwiegend von der Länge der c -Achse bestimmt wird. Diese Vermutung wird noch unterstützt von den Messungen der Gitterkonstanten des $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ unter Druck [123]. Hier zeigt sich, dass die Länge der c -Achse des $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ bei etwa 1 GPa der Länge der c -Achse des CePd_2Al_3 entspricht. Man würde also bei Drücken kleiner 1 GPa einen Umschlag der Ordnung erwarten.

Es sind bisher nur wenig Ce-Systeme bekannt, die eine ferromagnetische Ordnung

zusammen mit dem Kondo-Effekt aufweisen, und es gibt kein System, in dem ein druckinduzierter Umschlag der Ordnung von ferro- zu antiferromagnetischer Ordnung nachgewiesen wurde. Jedoch existieren Systeme, die eine Änderung der Ordnung unter Druck zeigen. Ein Beispiel ist das CeP. Obwohl die Substanz in einer einfachen NaCl Struktur kristallisiert, hat sie ein sehr kompliziertes Phasendiagramm: Bei Nulldruck handelt es sich um einen Antiferromagneten mit einem ordnenden Moment von $0.7 \mu_B$ und $T_N=10.5$ K. Wird der Druck erhöht, entstehen Ce-Zustände mit einem Moment von etwa $2 \mu_B$, was auf einen unterschiedlichen Kristallfeld-Grundzustand zurückzuführen ist. Bei etwa 0.4 GPa entsteht so eine magnetische Struktur mit zwei Ce-Ebenen mit großen Momenten, die bei $T_{C2} \approx 15$ K ferromagnetisch ordnen und 7 Ce-Ebenen mit kleinem Moment, die bei $T_{C1} \approx 10.5$ K antiferromagnetisch ordnen. Die Momente liegen dabei senkrecht zur Stapelfolge. Mit steigendem Druck durchläuft das System eine Vielzahl verschiedener antiferromagnetischer Phasen, bis es bei 2.6 GPa unterhalb von 30 K zu einem einfachen Ferromagneten mit einem ordnenden Moment von $2 \mu_B$ pro Ce-Atom wird [124, 125]. Ein weiteres Beispiel ist das CePb_3 . Durch Neutronenstreuexperimente weiß man, dass es bei Drücken kleiner 0.7 GPa unterhalb von 1.2 K ein inkommensurabler Antiferromagnet ist, und bei Drücken größer 0.7 GPa in eine kommensurable antiferromagnetische Struktur übergeht [126]. Dort wird jedoch ein sehr scharfer Knick im Phasendiagramm beobachtet, und nicht ein so verwaschenes Minimum wie beim $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$. Möglicherweise gibt es hier noch eine Zwischenphase im Bereich von 0.1 GPa bis 0.5 GPa, z.B. ein Spinglas. In den Messdaten zur spezifischen Wärme des CePb_3 ist beim kritischen Druck eine deutliche Änderung der Form der Anomalie zu erkennen [127, 128]. Somit bietet sich die Chance, durch die Messung der spezifischen Wärme unter Druck auch beim $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ zusätzliche Informationen über einen möglichen Wechsel der magnetischen Ordnung zu erhalten. Eine Spinglas-Phase z.B. ließe sich, wie beim URh_2Ge_2 zu beobachten [129], durch eine deutliche Verschmierung der Ordnungsentropie nachweisen.

5 Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3

Obwohl $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ das eigentliche Untersuchungsobjekt ist, wurde auch die spezifische Wärme des CePd_2Ga_3 unter Druck untersucht, um zu überprüfen, ob ein gemeinsames Phasendiagramm von CePd_2Ga_3 , $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$, und CePd_2Al_3 angenommen werden kann, wie es von Burghardt et al. [122] vermutet wurde.

5.1 Messergebnisse

Das verwendete Probenmaterial wurde von E. Bauer et al., TU Wien, hergestellt. Röntgenuntersuchungen lieferten keinen Hinweis auf eine Fremdphase. Die Details zur Probenherstellung und Charakterisierung sind in [107] zu finden.

Aus einer Schmelzpille wurden zwei verschiedene Präparationen hergestellt und deren spezifische Wärme im Temperaturbereich von 0.35 K bis 9 K gemessen. Dabei wurden bei der ersten Präparation (#1) Drücke bis 2.39 GPa und bei der zweiten Präparation (#2) Drücke bis 2.25 GPa erreicht.

5.1.1 Ergebnisse bei Normaldruck

Da bei der hier verwendeten Messmethode auch mit sehr langen Relaxationszeiten gemessen werden kann, können an einer schon in die Druckzelle eingebauten Präparation auch Messungen bei Nulldruck durchgeführt werden. Da schon Ergebnisse zur spezifischen Wärme bei Nulldruck vorliegen [107], ist damit gleichzeitig eine Überprüfung der verwendeten Messmethode möglich.

In Abbildung 5.1 sind die Nulldruckdaten der zwei Präparationen im Vergleich zu Literaturdaten zu sehen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Bauer et al. [107] im Bereich von 1.5 K bis 9 K. Deutlich ist die Lambda-Anomalie bei 6.3 K zu erkennen. Sieht man sich die Daten im Bereich der Umwandlung genauer

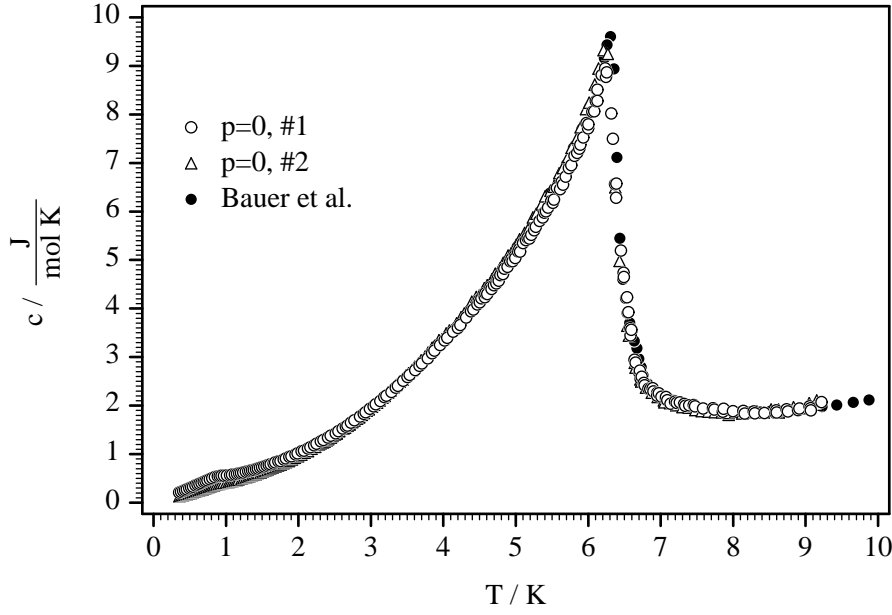


Abbildung 5.1: Spezifische Wärme $c(T)$ von CePd_2Ga_3 (beide Präparationen, $p = 0$) und Vergleich mit Literaturdaten von Bauer et al. [107]

an (siehe Abbildung 5.2), ist zu erkennen, dass bei Bauer et al. das Maximum bei einer etwa 50 mK höheren Temperatur liegt, und die spezifische Wärme einen höheren Maximalwert erreicht. Die Wärmekapazität im Maximum beträgt $8.95 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ bei der ersten Präparation und $9.32 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ bei der zweiten Präparation. Das ist etwa 7% bzw. 3% weniger als bei Bauer et al. ($9.6 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$). Die Mittelung, die bei der Messung der spezifischen Wärme durch die Pulstechnik durchgeführt wird, ist nicht für die Abweichung verantwortlich, da man mit einer Sprunghöhe von $\Delta T = 88 \text{ mK}$ im Maximum und der Annahme eines Mean-Field-Peaks in $c(T)$ [130] eine Verkleinerung der Wärmekapazität im Maximum von unter 2% erhält. Eine Verschiebung der Temperatur ergibt sich bei dieser Mittelung nicht. Insgesamt liegen die Abweichungen aber im Rahmen der Messgenauigkeit.

Auffällig ist jedoch, besonders bei der ersten Präparation, eine Anomalie bei etwa 0.8 K. Diese Anomalie ist deutlicher in der Darstellung von $c(T)/T$ über T zu erkennen (siehe Abbildung 5.3). Leider liegen keinerlei Literaturdaten zu CePd_2Ga_3 bei Temperaturen kleiner 1.5 K vor, so dass nicht mit diesen verglichen werden kann. Eigene Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität scheinen jedoch ebenfalls auf eine Anomalie bei $T \approx 0.8 \text{ K}$ hinzudeuten. Als Ursprung dieser Anomalie kommen mehrere Ursachen in Frage, etwa eine Fremdphase oder eine zweite Phasenumwandlung. Auffällig ist, dass sich die Wärmekapazitäten der zwei Präparationen unterhalb von 1.5 K deutlich

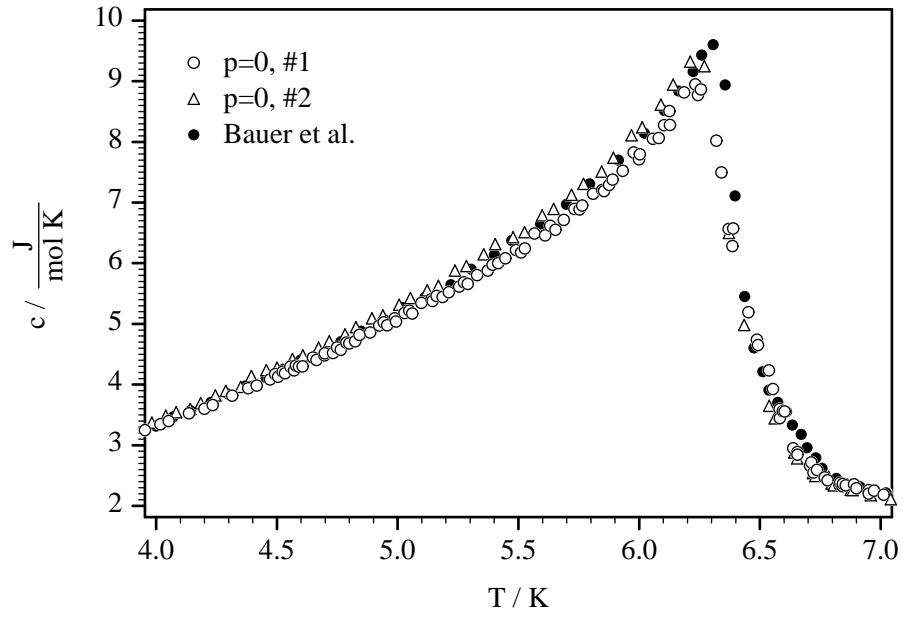


Abbildung 5.2: Spezifische Wärme $c(T)$ von CePd_2Ga_3 (beide Präparationen, $p = 0$) und Vergleich mit Literaturdaten von Bauer et al. [107] in der Nähe der Phasenumwandlung

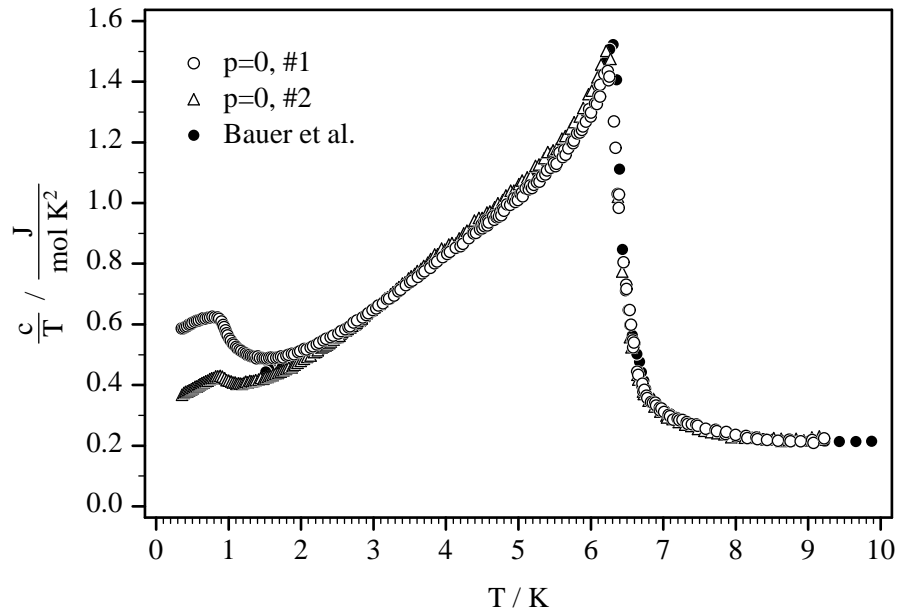
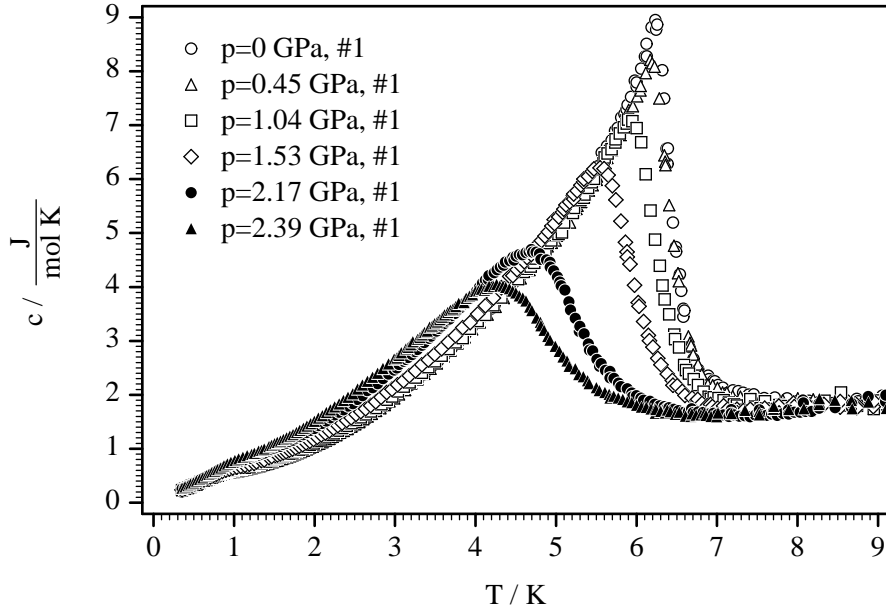


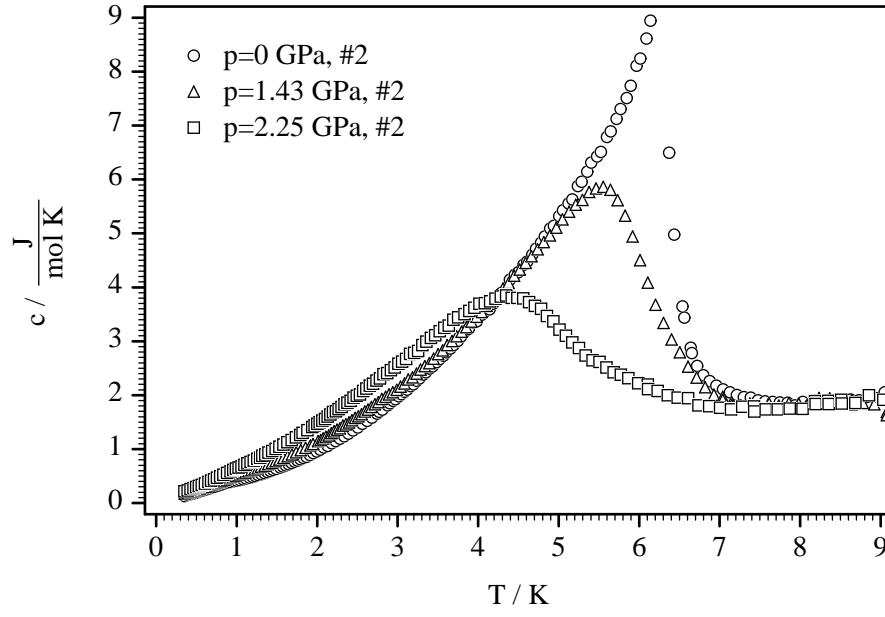
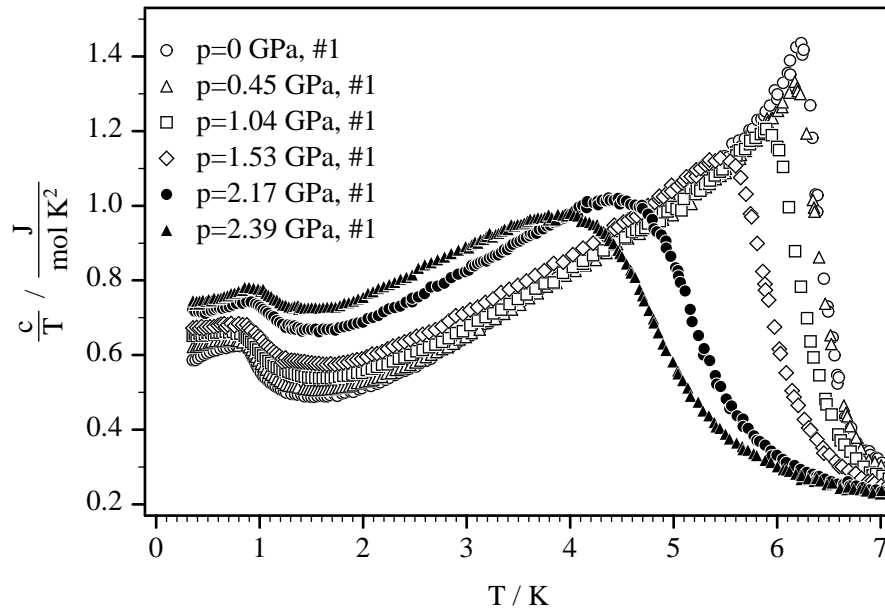
Abbildung 5.3: Reduzierte spezifische Wärme $c(T)/T$ von CePd_2Ga_3 (beide Präparationen, $p = 0$) und Vergleich mit Literaturdaten von Bauer et al. [107]

Abbildung 5.4: Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 unter Druck, Präparation 1

unterscheiden. Da beide Präparationen aus derselben Schmelzpille gewonnen wurden, ist diese möglicherweise inhomogen.

5.1.2 Messungen unter Druck

In Abbildung 5.4 ist die spezifische Wärme der ersten Präparation unter Druck zu sehen, in Abbildung 5.5 die der zweiten Präparation. Deutlich sind die Verringerung des T_C und eine Verschmierung des Phasenübergangs mit zunehmendem Druck zu erkennen. Bei der Anomalie bei 0.8 K ist hingegen kaum eine Veränderung unter Druck zu beobachten. Betrachtet man auch hier die Auftragung $c(T)/T$ über T (siehe Abbildung 5.6), so erkennt man nur ein leichtes Ansteigen der Temperatur des Maximums in $c(T)/T$ von 0.8 K auf etwa 0.9 K. Die Verschiebung des Maximums nach oben ist auf die Verschmierung des Phasenübergangs oberhalb von 4 K zu tieferen Temperaturen und die damit verbundene Anhebung des „Untergrundes“ dieser Anomalie zurückzuführen. Wird diese Anhebung berücksichtigt, indem alle Kurven auf den Wert der spezifischen Wärme bei 3 K und Nulldruck normiert werden, so zeigt sich, dass sich die Anomalie zunächst bis 1 GPa vergrößert, um sich bei weiter steigenden Drücken wieder zu verkleinern (siehe Abbildung 5.7). Bei der zweiten Präparation ergibt sich qualitativ das gleiche Verhalten.

Abbildung 5.5: Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 unter Druck, Präparation 2Abbildung 5.6: Reduzierte spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 unter Druck, Präparation 1

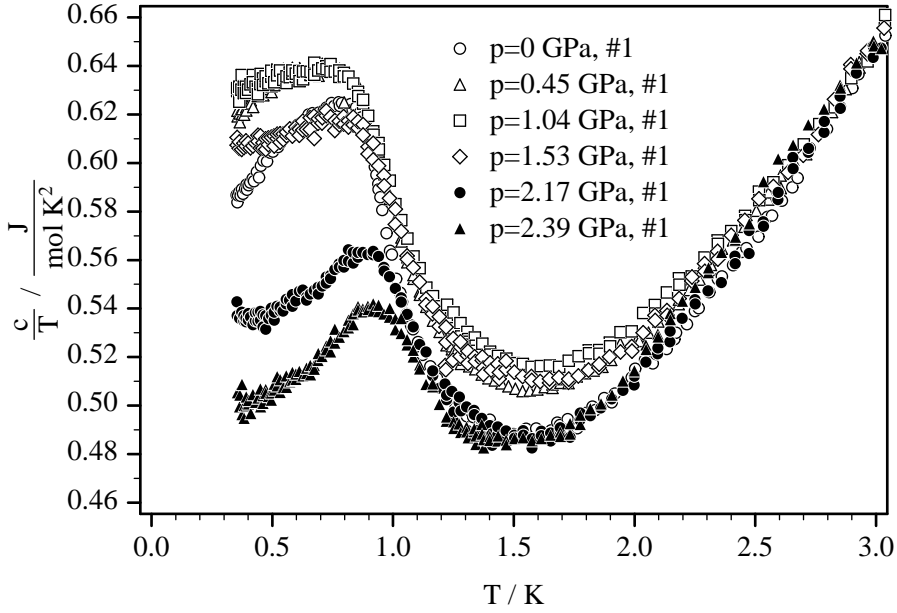


Abbildung 5.7: Reduzierte spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 unter Druck, Präparation 1, normiert auf den Wert bei 3 K

5.2 Auswertung und Diskussion

5.2.1 Tieftemperatur-Anomalie

Durchgeführte Messungen der AC-Suszeptibilität zeigen ebenfalls Anzeichen einer zweiten Anomalie bei tiefen Temperaturen (siehe Abbildung 5.8). Da der Effekt sehr klein und der Untergrund, verursacht durch den ferromagnetischen Übergang bei 6 K, vergleichsweise steil ist, wurde ein linearer Untergrund zwischen 0.3 K und 3 K von den $\chi_{\text{AC}}(T)$ -Daten abgezogen. Diese Maßnahme erschwert eine genaue Aussage über die Lage des Maximums in $\chi_{\text{AC}}(T)$, das Vorhandensein einer Anomalie im Bereich um $T \approx 0.8$ K ist dagegen unstrittig. Wie in Abbildung 5.9 zu sehen, zeigen Widerstandsdaten unter Druck keinerlei Anzeichen für eine magnetische Phasenumwandlung oder andere Anomalie im Bereich um 0.8 K [131]. Dabei wurde das Probenmaterial für die Messung des Widerstandes, der Suszeptibilität und der spezifischen Wärme aus derselben Schmelzpille gewonnen.

Die Tatsache, dass die Volumengrößen spezifische Wärme und AC-Suszeptibilität eine Anomalie erkennen lassen, der Widerstand aber keine Anzeichen einer zweiten Anomalie zeigt, lässt die Vermutung zu, dass es sich um kleinere Fremdphasenanteile in der Probe handelt. Zwar wurden durch Röntgenuntersuchungen keine Fremdphasen

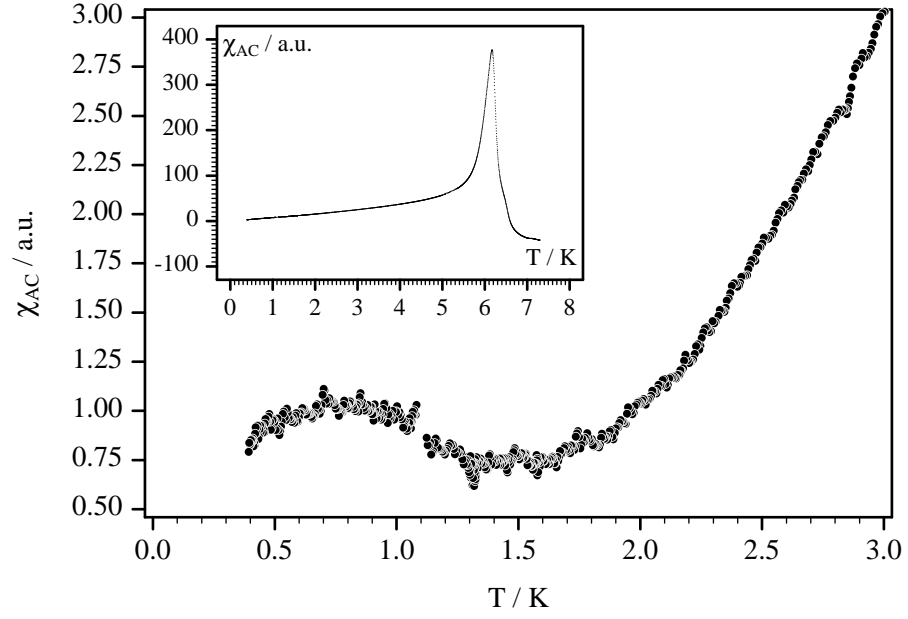


Abbildung 5.8: AC-Suszeptibilität von CePd_2Ga_3 bei Nulldruck mit einer linearen Untergrundkorrektur. Der Inset zeigt die unkorrigierten Daten.

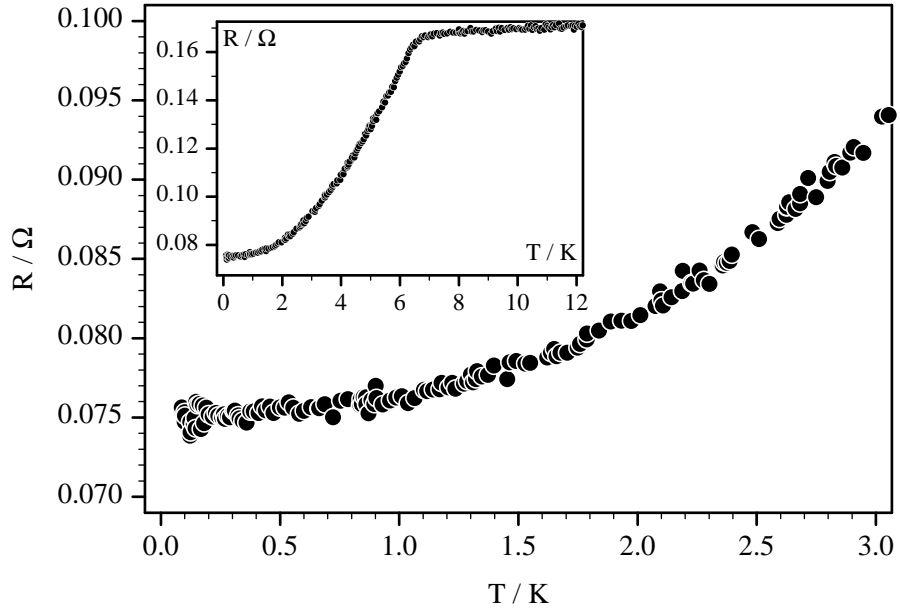


Abbildung 5.9: Elektrischer Widerstand von CePd_2Ga_3 bei 1.6 GPa [131]

gefunden [107], jedoch liegt die Nachweisgrenze für Fremdphasen bei einer Röntgenuntersuchung bei etwa 3-5%. Ein Fremdphasenanteil von bis zu 5% kann also nicht ausgeschlossen werden. Man kann die relativen Höhen der Phasenumwandlung bei 6 K und der Anomalie bei 0.8 K aus den Nulldruckdaten der ersten Präparation bestimmen, wenn man an den Temperaturbereich von 2 K bis 5 K z.B. mit Hilfe des Spinwellenanteils zur spezifischen Wärme (siehe Kapitel 5.2.2) zu tiefen Temperaturen extrapoliert und die Differenz dieser Extrapolation zur gemessenen spezifischen Wärme betrachtet. Eine solche Betrachtung ergibt, dass die Anomalie bei 0.8 K etwa 2% der Höhe der Umwandlung bei 6 K erreicht. Mit der Abschätzung, dass der Beitrag zur spezifischen Wärme einer Phasenumwandlung in einer Fremdphase ähnlich groß ist wie der Beitrag der Phasenumwandlung bei 6 K, ergibt sich ein Fremdphasenanteil von ebenfalls etwa 2%. Ein solch kleiner Fremdphasenanteil ist mit Röntgenuntersuchungen tatsächlich nicht nachzuweisen.

Betrachtet man die verschiedenen bekannten Legierungen aus Cer und Palladium, so haben fast alle untersuchten Legierungen einen Ordnungsübergang bei $3\text{ K} < T < 9.5\text{ K}$ (CePd : $T_C=6.5\text{ K}$, Ce_3Pd_2 : $T_N=3.4\text{ K}$, Ce_3Pd_3 : $T_N=3.5\text{ K}$, Ce_3Pd_4 : $T_N=3.4\text{ K}$ [132]). Lediglich das ferromagnetische Ce_3Pd_5 kommt mit $T_C=1.5\text{ K}$ in die Nähe der Anomalie [133]. Die Verbindungen CePd_3 und CePd_7 sind unmagnetisch und die Galliumverbindung CeGa_2 ordnet bei $T_N=9.5\text{ K}$ antiferromagnetisch [132, 134], so dass zumindest die Tieftemperaturflanke des Übergangs in den Daten zu erkennen wäre. Die ternären Verbindungen CePdGa und CePd_2Ga_2 ordnen bei $T_N=2.2\text{ K}$ [135, 136], und CePd_2Ga ordnet bei $T_N=3.2\text{ K}$ [137]. Anteile dieser Fremdphasen wären also in den Daten zur spezifischen Wärme zu erkennen. Es besteht allerdings die Möglichkeit, dass eine Fremdphase nicht stöchiometrisch rein vorliegt. Da bisher kaum Legierungsexperimente durchgeführt wurden, ist nicht bekannt, ob in einer nicht stöchiometrischen Legierung eine Ordnungstemperatur von unter 1 K möglich ist, auszuschließen ist es aber nicht. Ohne eine detailliertere Analyse des Probenmaterials kann hier keine Klärung erreicht werden.

Eine mögliche zweite Phasenumwandlung im CePd_2Ga_3 scheint unwahrscheinlich, da in der spezifische Wärme die Anomalie zwar in beiden Präparationen bei der gleichen Temperatur auftritt, sie allerdings eine deutlich unterschiedliche Höhe haben. Dazu kommt, dass im Widerstand keine Anomalie zu beobachten ist. Dies wäre aber zu erwarten, wenn im ganzen Volumen der Probe eine Phasenumwandlung auftreten würde. In der Verbindung CeRu_2Ge_2 , welche bei etwa 8.6 K einen antiferromagnetischen und bei 7.4 K einen ferromagnetischen Phasenübergang hat, sind beide Phasenübergänge auch im Widerstand deutlich zu erkennen. Unter Druck werden diese Phasenübergänge

weiter getrennt. Bei einem Druck von 1.4 GPa liegen die Übergänge bei $T_C=5$ K bzw. $T_N=9.8$ K und sind immer noch beide deutlich auszumachen [138].

Da die Aufklärung dieses unerwarteten Phänomens zu weit von der eigentlichen Aufgabenstellung dieser Arbeit entfernt ist, muss sie späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

5.2.2 Spezifische Wärme unter Druck

Ordnungs- und Kondo-Temperatur

Zur gemeinsamen Bestimmung der Ordnungstemperatur und der Kondo-Temperatur kann ein Modell verwendet werden, das ursprünglich von Schotte und Schotte [139] für nicht magnetische verdünnte Kondo-Systeme entwickelt wurde (Resonant-Level Modell) und von Bredl et al. [109] mit einem Mean-Field-Ansatz für magnetische Systeme erweitert wurde. Besnus und Braghda konnten zeigen, dass dieses Modell auch zur Bestimmung der Kondo-Temperatur geeignet ist [140, 141]. Nach Bredl et al. ergibt sich für die spezifische Wärme im temperaturabhängigen Molekularfeld die Beziehung

$$C = 2R \operatorname{Re} \left(\frac{z}{T} \left[1 - \left(\frac{z}{T} - \frac{\partial z}{\partial T} \right) \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{z}{T} \right) \right] \right) \quad (5.1)$$

$$z = \frac{k_B T_K + iE}{2\pi k_B T}. \quad (5.2)$$

Dabei bezeichnet ψ die Digammafunktion. Wird das Mean-Field Modell unter Berücksichtigung der Reduzierung des Momentes durch den Kondo-Effekt erweitert, so ergibt sich für die Magnetisierung

$$M = \frac{g\mu_B}{\pi} \operatorname{Im} \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{k_B T_K + iE}{2\pi k_B T} \right) \quad (5.3)$$

$$E = \frac{2JM}{g\mu_B} \quad (5.4)$$

mit g als Landé-Faktor und J als Austauschwechselwirkung. Die Gleichungen (5.3) und (5.4) legen für jede Temperatur T die Magnetisierung M fest. Zwar lässt sich dieses Gleichungssystem nicht nach M bzw. E auflösen, eine numerische Lösung ist dagegen ohne Probleme möglich. Das so bestimmte E lässt sich in die Gleichungen (5.1) und (5.2) einsetzen, und nach der numerischen Differentiation von z ergibt sich die spezifische Wärme bei der entsprechenden Temperatur.

Die sich ergebenden $c(T)$ -Verläufe können nun an die spezifische Wärme angepasst werden. Dabei muss die gemessene spezifische Wärme um den Gitteranteil der Wärme-

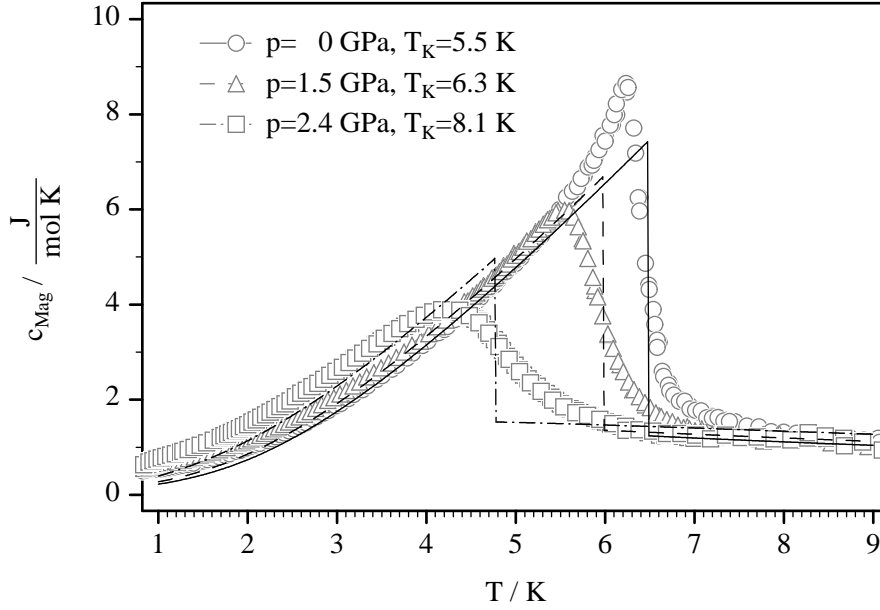


Abbildung 5.10: Magnetischer Anteil der spezifischen Wärme von CePd_2Ga_3 , und die nach dem Mean-Field Resonant-Level Modell berechnete spezifische Wärme

kapazität vermindert werden. Da die Wärmekapazität der homologen Lanthan-Verbindung LaPd_2Ga_3 bekannt ist [107], kann deren spezifische Wärme als gute Näherung von den Messdaten subtrahiert werden. Diese Korrektur beträgt im Bereich $T < T_N$ nur etwa 4%. Es kann daher auf eine Berücksichtigung eines Druckeffektes verzichtet werden. In Abbildung 5.10 ist für drei Drücke exemplarisch der korrigierte gemessene Verlauf $c_{\text{Mag}} = c - c_{\text{Phon}}$ und die berechnete magnetische spezifische Wärme gezeigt. Da in einer Mean-Field Näherung weder kritische Fluktuationen noch kurzreichweitige Ordnung oberhalb von T_C berücksichtigt werden, liefert das Modell eine scharfe Anomalie bei T_C . Beim CePd_2Ga_3 scheinen allerdings kritische Fluktuationen, wie im CePb_3 vorgeschlagen [128], oder aber kurzreichweitige Ordnungseffekte, wie beim CePt_5Ge_3 beobachtet [142], die Anomalie zu verbreitern. Leider gibt es kein Modell, welches diese Effekte gemeinsam mit dem Kondo-Effekt berücksichtigt.

Wie sich zeigt, kann der Wechselwirkungsparameter J für alle Drücke bei $J = 19.3$ K konstant gehalten werden. Nur die Kondo-Temperatur muss vergrößert werden, um die Druckmessungen anzupassen. Mit dem angepassten Verlauf für $c(T)$ sind für jeden Druck sowohl die Ordnungstemperatur T_C als auch die Kondo-Temperatur T_K bestimmt.

In Abbildung 5.11 ist das resultierende Phasendiagramm zu sehen. Zum Vergleich

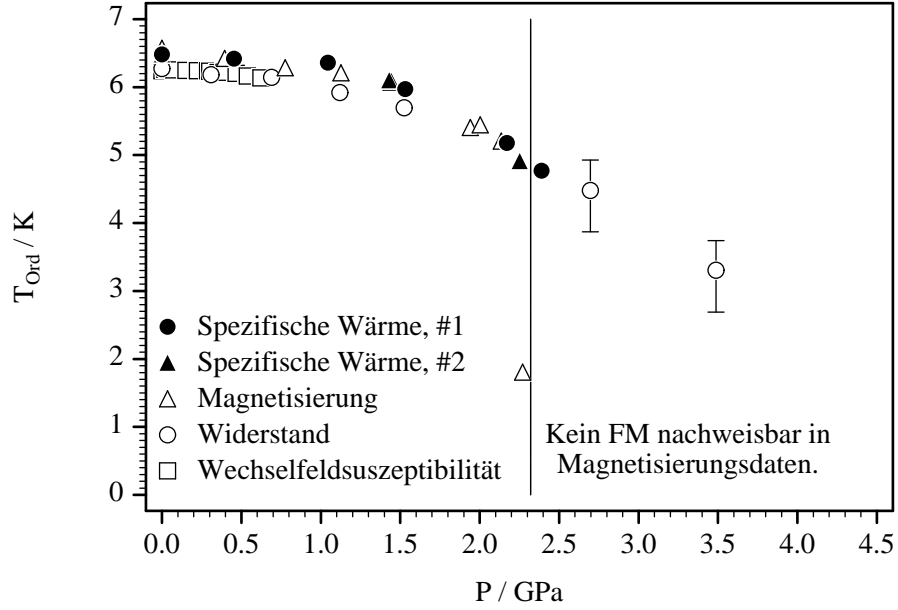
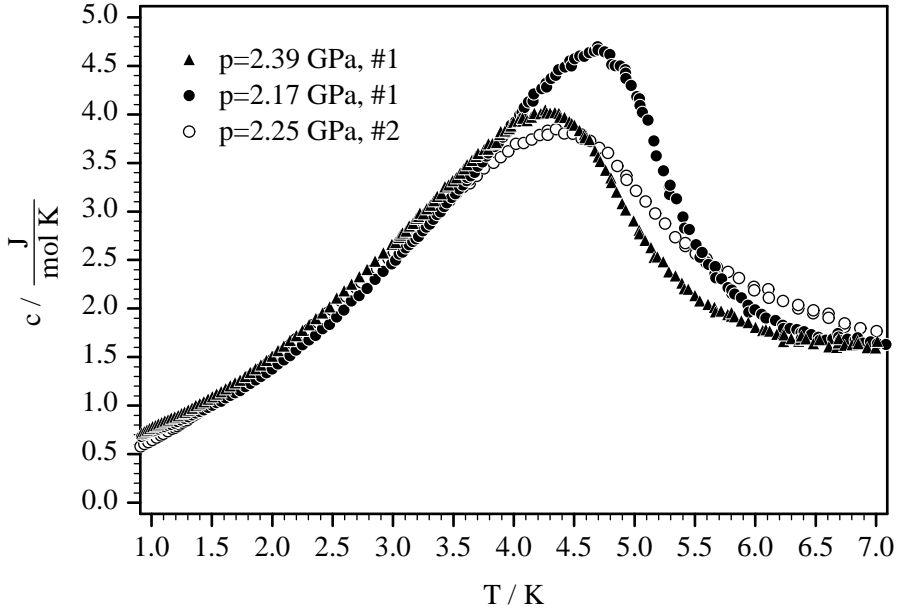


Abbildung 5.11: Phasendiagramm von CePd_2Ga_3 (Magnetisierung aus [110], Widerstand aus [96], Suszeptibilität aus [102])

sind auch die Magnetisierungs- und Widerstandsdaten in das Diagramm eingetragen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den bereits bekannten Daten. Bei den Magnetisierungsmessungen ist ein Verschwinden der magnetischen Ordnung zwischen 2.28 GPa und 2.32 GPa beobachtet worden [111]. Wie zu erkennen ist, liegt hier nur ein Druckschritt mit 2.39 GPa bei einem Druck oberhalb von 2.32 GPa. Schaut man sich die Messkurven für die spezifische Wärme der drei Punkte direkt an der Grenze von 2.32 GPa an, dann ist zu erkennen, dass der Unterschied zwischen den beiden Präparationen größer ist als der Unterschied der zwei Druckpunkte oberhalb und unterhalb der 2.32 GPa-Marke (siehe Abbildung 5.12). Die Unterschiede zwischen den zwei Präparationen sind vermutlich auf unterschiedliche Druckverhältnisse zurückzuführen, denn auch die Indiumsprünge, die bei der zweiten Präparation gemessen wurden, sind, wie die Anomalie in der spezifischen Wärme, deutlich breiter als die bei der ersten Präparation gemessenen. Wenn man annimmt, dass sich eine Ordnungsänderung in einer Änderung der Kurvenform der Anomalie in der spezifischen Wärme zeigt, wie das etwa beim CePb_3 beobachtet wurde, dann kann man aus den hier vorliegenden Daten nicht auf eine Ordnungsänderung schließen.

Um aus den Messdaten zur spezifischen Wärme abzulesen, ob es sich um einen ferro- oder antiferromagnetischen Ordnungsübergang handelt, kann die Tieftemperaturflanke des Ordnungsüberganges auf Spinwellenanteile untersucht werden. Bei Temperatu-

Abbildung 5.12: Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 in der Nähe von 2.32 GPa

ren unterhalb der Ordnungstemperatur sollte sich im Ferromagneten ein $T^{3/2}$ - und im Antiferromagneten ein T^3 -Gesetz ergeben. Bei dieser Analyse ist zu berücksichtigen, dass den Messdaten die Tieftemperaturanomalie überlagert ist. Es können also nur die Daten im Temperaturbereich von 2 K bis 5 K verwendet werden. Es zeigt sich, dass sich die Daten in diesem Temperaturintervall nur schlecht mit einem Potenzgesetz beschreiben lassen. Der Grund dafür könnte ein Gap im Spinwellenspektrum sein. In diesem Fall würde man eine exponentielle Abhängigkeit der spezifischen Wärme von T erwarten. Für ferromagnetische Spinwellen mit der Dispersionsrelation $E(q) = k_B\Delta + Dq^2$ hat Coqblin [143] die spezifische Wärme berechnet und erhält:

$$c_{\text{SW}} = \beta \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\Delta/T} \left(\frac{\Delta^2}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{T}} + \frac{3\Delta}{n^{3/2}} \sqrt{T} + \frac{15}{4n^{5/2}} T^{3/2} \right) \quad (5.5)$$

und für antiferromagnetischen Spinwellen mit einer zu $\sqrt{\Delta^2 + Dq^2}$ proportionalen Dispersion haben de Medeiros et al. [144] eine Näherungslösung für die spezifische Wärme für $T \ll \Delta$ angegeben:

$$c_{\text{SW}} = \beta \Delta^{7/2} T^{1/2} e^{-\Delta/T} \left(1 + \frac{39T}{20\Delta} + \frac{51T^2}{32\Delta^2} \right) \quad (5.6)$$

Beide Gleichungen enthalten mit Δ und β zwei anzupassende Parameter. Die magnetische spezifische Wärme ergibt sich dann zu:

$$c_{\text{Mag}}(T) = c(T) - c_{\text{Phon}}(T) = \gamma T + c_{\text{SW}}(T) \quad (5.7)$$

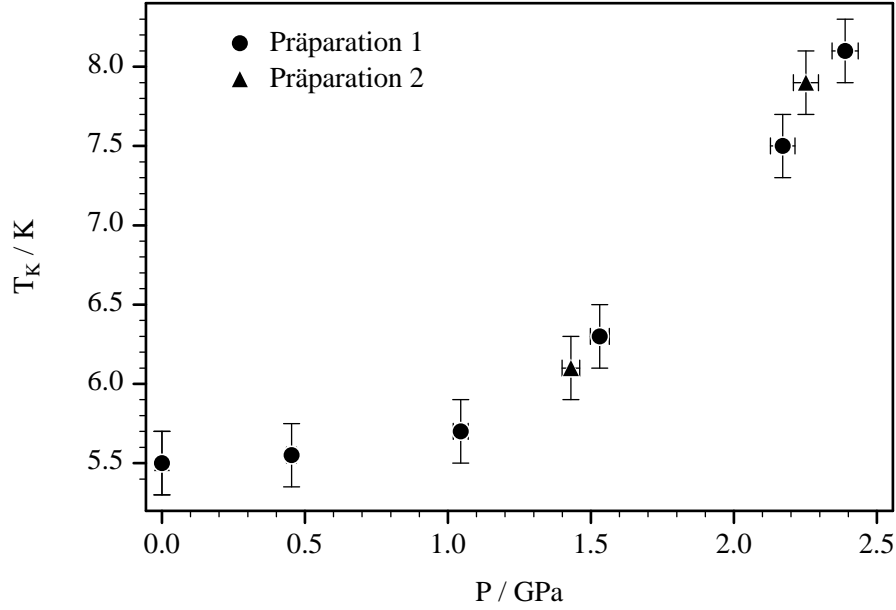


Abbildung 5.13: Druckabhängigkeit der Kondo-Temperatur von CePd_2Ga_3

Versucht man beide Gleichungen an die Messdaten anzupassen, zeigt sich, dass dies mit Gleichung (5.5) für ferromagnetische Spinwellen besonders gut gelingt. In Abbildung 5.14 ist die reduzierte spezifische Wärme zusammen mit der bestmöglichen Anpassung von Gleichung (5.5) als durchgezogene Linie zu sehen. Berücksichtigt wurden die ersten zehn Glieder der Reihe. Die Berücksichtigung weiterer Glieder ist nicht notwendig, da schon der Beitrag des 10. Summanden fünf Größenordnungen kleiner ist als der des ersten Summanden. Die Unterschiede in der Qualität der Anpassung zwischen Gleichung (5.5) und Gleichung (5.6) sind jedoch nicht so groß, als dass dies eine zuverlässige Methode zur Unterscheidung zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus wäre, besonders dann nicht, wenn berücksichtigt wird, dass man hier an die Grenzen der Auflösung der Messung stößt.

Alle Werte für die nach dem obigen Verfahren ermittelte Kondo-Temperatur T_K sind in Abbildung 5.13 zu sehen. Wie zu erwarten bleibt die Kondo-Temperatur im Bereich unterhalb von 1 GPa, wo sich auch das Maximum der Anomalie nur wenig verschiebt, mit $T_K = 5.5$ K nahezu konstant und beginnt dann bis auf $T_K = 8.1$ K bei $p = 2.39$ GPa zu steigen, ein deutlicher Hinweis auf die Stärkung des Kondo-Effektes mit steigendem Druck.

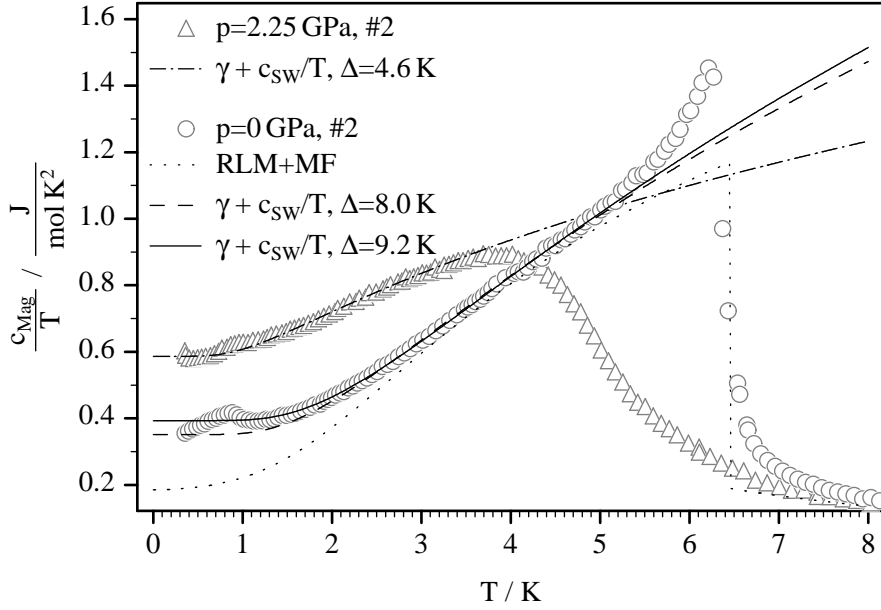


Abbildung 5.14: Reduzierte spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 mit den Beiträgen der ferromagnetischen Spinwellen nach Gleichung (5.5) und der spezifischen Wärme nach dem Resonant-Level Mean-Field Modell

Der Sommerfeldkoeffizient

Der Sommerfeldkoeffizient γ lässt sich hier ebenfalls nur schwer bestimmen. Da die Tieftemperaturanomalie vermutlich auf eine Fremdphase zurückzuführen ist, macht es kaum Sinn, bei Temperaturen unterhalb von 800 mK eine Extrapolation von $c(T)/T$ zu $T = 0$ durchzuführen. Schaut man sich die Kurvenform der reduzierten spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen an, so kommt nur eine Extrapolation der Daten für $2 \text{ K} < T < 5 \text{ K}$ in Frage (siehe Abbildung 5.14). Zur Auswertung wird nur die zweite Präparation herangezogen, da hier die Anomalie vergleichsweise klein ist. Die Schwierigkeit liegt darin, dass eine Sättigung der reduzierten spezifischen Wärme für $T \rightarrow 0$ zu erwarten ist. Das Einsetzen dieser Sättigung ist kaum von dem Wiederanstieg, verursacht durch die vermutete Fremdphase, zu trennen. Betrachtet man das zur Bestimmung von T_K und T_C verwendete Resonant-Level Mean-Field Modell bei kleinen Temperaturen in der reduzierten Auftragung, ist zu erkennen, dass dieses Modell die Daten für eine Bestimmung von γ unterhalb von 3 K nur ungenügend gut beschreibt. Der Grenzwert für $T \rightarrow 0$ liegt bei etwa $\gamma = 190 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$ bei $p = 0$ (gepunktete Linie in Abbildung 5.14). Sinnvoller ist es, die oben berechneten Spinwellenbeiträge zur Extrapolation $T \rightarrow 0$ zu verwenden. In Abbildung 5.14 zeigt die durchgezogene Linie die bestmögliche Anpassung an die Messdaten. Es ergibt sich ein Magnonengap von

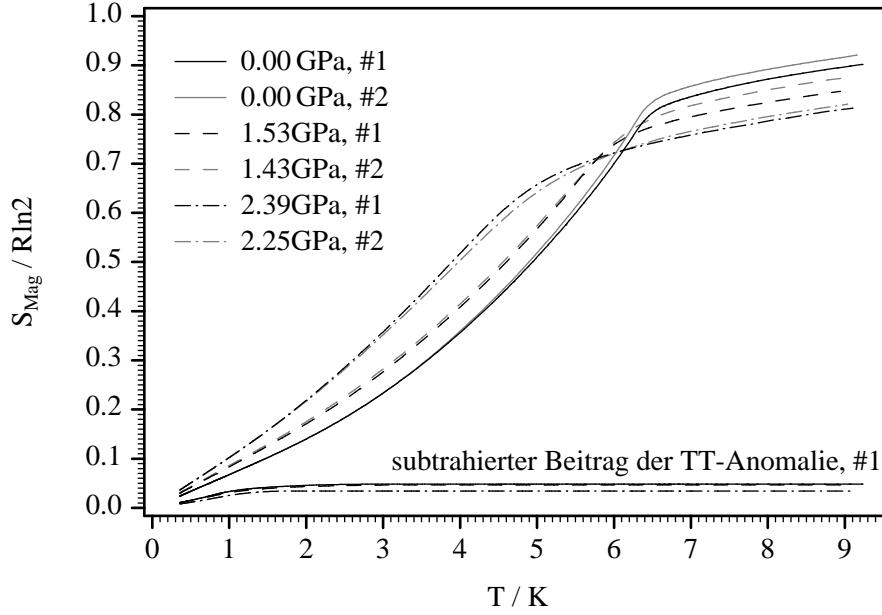
$\Delta = 9.2$ K. Die gestrichelte Linie zeigt einen Verlauf mit einem Magnonengap von $\Delta = 8$ K, welcher die Daten im Bereich von 2 K bis 5 K fast ebenso gut beschreibt. Beide Kurven grenzen den Bereich ein, für den sich sinnvolle Parameter finden lassen. Damit ergibt sich ein Sommerfeldkoeffizient von $\gamma \approx 375 \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$. Dies ist etwas mehr als der Wert von $\gamma = 300 \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$, den Bauer et al. aus einer Extrapolation von Daten im Bereich $T > 1.6$ K erhalten haben [107]. Da Bauer et al. keine Messungen bei $T < 1.5$ K durchgeführt haben, ist ein Einfluss einer möglichen Fremdphase auch auf ihre Daten nicht auszuschließen. Bei einem Druck von $p = 2.25$ GPa steigt der Sommerfeldkoeffizient auf $\gamma = 590 \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$ an, wie an der strichpunktierten Linie in Abbildung 5.14 zu sehen ist. Sie stellt die beste Anpassung von Gleichung (5.5) an die Daten bei $p = 2.25$ GPa im Bereich $1.5 \text{ K} < T < 3 \text{ K}$ dar.

Die magnetische Entropie

Um mehr über die Phasenumwandlung zu erfahren, kann die mit dem Phasenübergang verbundene Änderung der Ordnung im System betrachtet werden. Die magnetische Entropie ergibt sich zu

$$S_{\text{Mag}}(T) = \int_0^T \frac{c_{\text{Mag}}(T')}{T'} dT'. \quad (5.8)$$

Die Anomalie bei 0.8 K wurde hier berücksichtigt, indem der c_{Mag}/T -Verlauf unterhalb von 1.5 K mit Gleichung (5.7) und (5.5) zu $T = 0$ extrapoliert wurde, wobei die jeweils beste Anpassung im Bereich $T > 2$ K verwendet worden ist. Um möglicherweise noch Informationen über die Tieftemperaturanomalie zu erhalten, wurde auch eine lineare Extrapolation der c_{Mag}/T -Daten kleiner 0.8 K zu $T = 0$ durchgeführt. Bei der zweiten Präparation zeigen sich aufgrund der sehr kleinen Tieftemperaturanomalie kaum Unterschiede. Der Beitrag der Anomalie liegt unter $0.001 R \ln 2$. Bei der ersten Präparation beträgt der Anteil der Anomalie bis zu $0.05 R \ln 2$. Diese Anteile sind zusammen mit der Entropie des ferromagnetischen Übergangs bei 6 K in Abbildung 5.15 zu sehen. Abgesehen von der Tieftemperaturanomalie setzt sich die magnetische spezifische Wärme im wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen: Zum einen aus dem Mean-Field-Peak und zum anderen aus dem Kondo-Anteil. Oberhalb von T_C wird die spezifische Wärme durch den Kondo-Anteil dominiert, unterhalb von T_C durch den Mean-Field-Anteil. In dem Resonant-Level Mean-Field Modell (Gleichungen 5.1-5.4) entspricht die Wärmekapazität oberhalb von T_C exakt der des Resonant-Level Modells (siehe Abbildung 5.10). Da die Wärmekapazität also nicht oberhalb von T_C verschwindet, wie das bei einem reinen Mean-Field-Übergang zu erwarten wäre, steigt die Entropie oberhalb von T_C weiter an. Eine Sättigung der Entropie ist daher erst zu erwarten, wenn der

Abbildung 5.15: Korrigierte magnetische Entropie von CePd_2Ga_3 unter Druck

Kondo-Anteil der spezifischen Wärme ebenfalls verschwindet. Dies ist aber erst bei $T > 100T_K$ zu erwarten [145]. Bei der Analyse der Messdaten kommt noch hinzu, dass der Ordnungsübergang durch magnetische Fluktuationen oder kurzreichweitige Ordnung zu höheren Temperaturen ausgeschmiert ist. Es ist daher schwierig, eine Temperatur festzulegen, bei der die zur magnetischen Phasenumwandlung gehörende Entropie abgelesen werden sollte. Da der Kondo-Beitrag zur spezifischen Wärme sich jedoch nur wenig im Bereich um T_K verändert, ist die Entropie hier linear in T , und man kann eine Temperatur bestimmen, von der an diese Linearität näherungsweise erfüllt ist. Dies ist hier ab etwa 7 K der Fall. Auf diese Weise erhält man bei Nulldruck mit etwa $S_{mag} = 0.85R\ln 2$ nahezu den für ein ordnendes Spin-1/2-System zu erwartenden Wert von $R\ln 2$. Bauer et al. kommen mit $S_{mag} = 0.8R\ln 2$ zu einem ähnlichen Ergebnis [107]. Wie zu sehen ist, sind die Unterschiede zwischen den zwei Präparationen nur gering. Die Entropie nimmt unter Druck nur wenig ab und erreicht bei 2.3 GPa einen Wert von immernoch $0.76R\ln 2$. Erwartungsgemäß nimmt die Reduktion der Momente durch den Kondo-Effekt nur wenig zu.

Insgesamt kann man sagen, dass in dem hier untersuchten Druckbereich keine Änderung des magnetischen Ordnungszustandes, wie von Burghardt et al. [112] vermutet, ablesbar ist. Der höchste hier erreichte Druck liegt aber nur sehr knapp oberhalb der durch Magnetisierungsmessungen ermittelten Grenze zum möglichen Ordnungsumschlag. Der in Kapitel 3.6.3 angegebene Druckfehler liegt bei einem Druck von

$p=2.39$ GPa bei $\Delta p=\pm 0.046$ GPa. Der Fehler der Druckbestimmung bei den Magnetisierungsmessungen ist zwar mit $\Delta p=\pm 0.02$ GPa etwas kleiner angegeben [111], jedoch liegt der Druck mit 2.39 GPa nur so knapp oberhalb der 2.32 GPa-Grenze, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass eine Ordnungsänderung erst bei noch höheren Drücken erfolgt und deshalb hier noch nicht zu beobachten ist.

6 Spezifische Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$

6.1 Messergebnisse

Das untersuchte Probenmaterial wurde von S. Süllo am „Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe“ in Dresden hergestellt. Es wurde eine Woche bei 1000°C getempert, und Röntgenuntersuchungen erbrachten keine Hinweise auf enthaltene Fremdphasen. Messungen der Nulldrucksuszeptibilität, die zur Charakterisierung durchgeführt wurden, stimmen mit den von Ludoph [118] ermittelten Suszeptibilitätsdaten überein.

Es wurden insgesamt 6 Präparationen hergestellt und im Temperaturbereich von 0.3 K bis 6 K untersucht. Dabei wurde für die Präparationen 1-4 eine Druckzelle verwendet, deren Maximaldruck bei 1.2 GPa liegt [47], und die Präparationen 5 und 6 wurden in der neuen Druckzelle bei Drücken bis 2.9 GPa untersucht (siehe Kapitel 3.2).

6.1.1 Ergebnisse bei Normaldruck

Es wurden an drei Präparationen Nulldruckmessungen durchgeführt, welche mit den Daten, die von Ludoph [118] ermittelt wurden, verglichen werden können. In Abbildung 6.1 sind die Daten zu sehen. Hier ist deutlich der ferromagnetische Phasenübergang bei $T_C=1.7$ K zu erkennen. Die Ergebnisse stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. In den Daten von Ludoph erfolgt lediglich der Anstieg zur Anomalie schon bei etwas höheren Temperaturen. Da jedoch nur Daten oberhalb von 1.8 K vorliegen, kann keine Aussage über die Lage des Maximums bei Ludoph gemacht werden. Die Verschiebung der Hochtemperaturflanke kann mehrere Ursachen haben: Zum einen kommen Unterschiede in der Thermometerkalibrierung in Frage. Um die Hochtemperaturflanken zur Deckung zu bringen, ist eine Verschiebung von 150 mK erforderlich. Eine so große Abweichung der hier verwendeten Temperaturskala und der von Ludoph verwendeten ist auszuschließen. Wahrscheinlicher ist, dass kleine Unterschiede in der

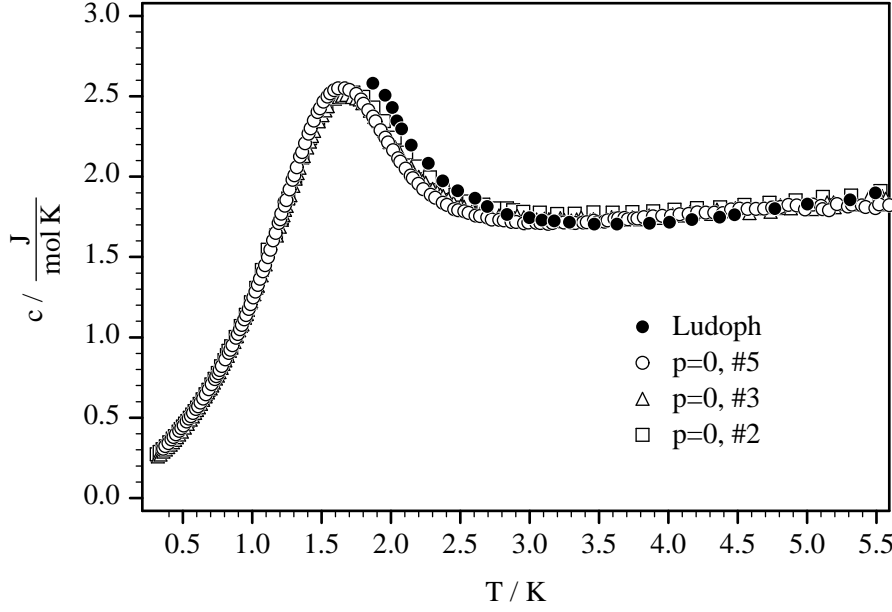


Abbildung 6.1: Spezifische Wärme $c(T)$ von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ und ein Vergleich mit Literaturdaten (Ludoph [118]).

Zusammensetzung des hier verwendeten Probenmaterials, und der in Leiden hergestellten und von Ludoph untersuchten Probe für die Abweichungen verantwortlich sind.

6.1.2 Spezifische Wärme unter Druck

Deutlich ist die Abnahme der Temperatur des Maximums in der spezifischen Wärme von 1.7 K bei Nulldruck auf 1.47 K bei $p=0.13$ GPa zu beobachten. Gleichzeitig nimmt der Maximalwert der spezifischen Wärme von $2.53 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ auf $2.33 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ ab. Dabei wird die Anomalie mit steigendem Druck schärfer (siehe Abbildung 6.2). Ab einem Druck von 0.13 GPa fällt der Maximalwert der spezifischen Wärme nur noch sehr langsam, und die Temperatur des Maximums steigt langsam an, um bei $p=0.66$ GPa einen Wert von $T_{\text{Max}}=1.65$ K zu erreichen. Betrachtet man die Daten bei höheren Drücken, ist zu erkennen, dass die Anomalie bis zu einem Druck von 1.3 GPa weiterhin schmaler wird, um sich dann wieder zu verbreitern (siehe Abbildung 6.3). Jedoch steigen sowohl das Maximum in c als auch die Temperatur des Maximums weiter an. Die spezifische Wärme erreicht ihren höchsten Wert von $2.83 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ bei $T_{\text{Max}}=2.37$ K und $p=1.52$ GPa, während die Temperatur des Maximums noch bis 1.83 GPa weitersteigt. Danach beginnt auch diese wieder zu fallen (siehe Abbildung 6.4). Bei einem Druck von 2.69 GPa

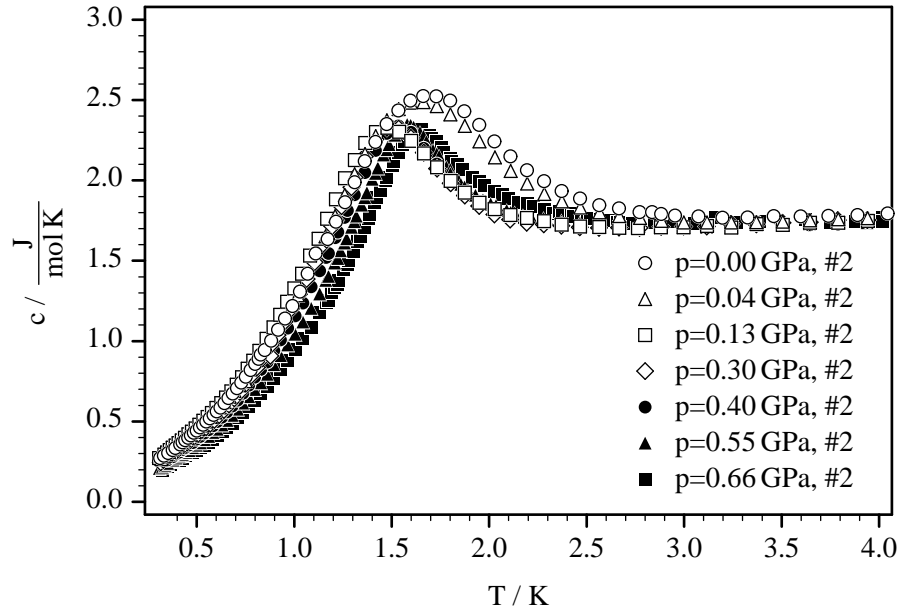


Abbildung 6.2: Spezifische Wärme $c(T)$ von CePd₂Al₂Ga unter Druck, $p < 0.7$ GPa, Präparation 2

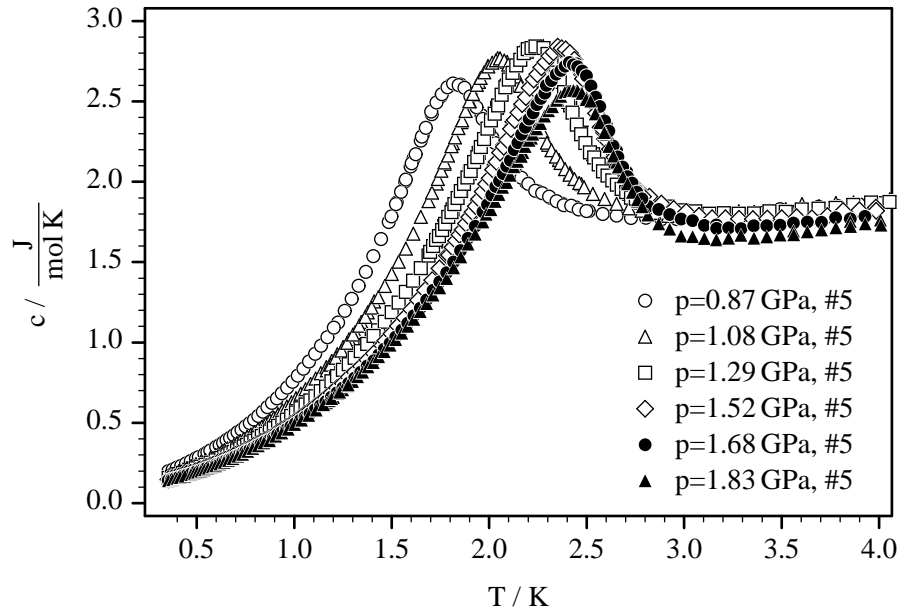


Abbildung 6.3: Spezifische Wärme $c(T)$ von CePd₂Al₂Ga unter Druck, $0.7 \text{ GPa} < p < 1.9 \text{ GPa}$, Präparation 5

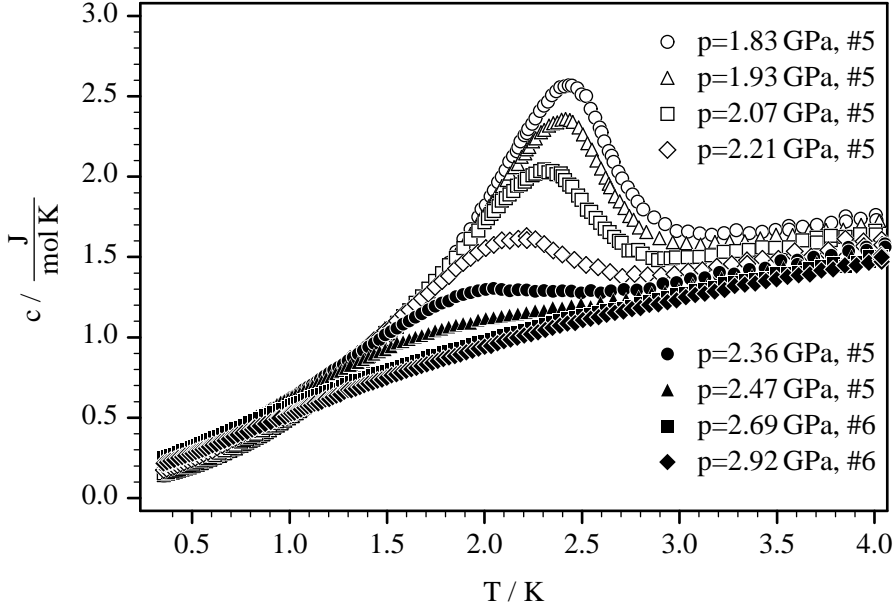


Abbildung 6.4: Spezifische Wärme $c(T)$ von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ unter Druck, $p > 1.8$ GPa, Präparation 5 und 6

ist schließlich kein Ordnungsübergang mehr in der spezifischen Wärme zu erkennen.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn die reduzierte spezifische Wärme betrachtet wird (siehe Abbildung 6.5). Hier zeigt sich weiterhin, dass die reduzierte spezifische Wärme bei 350 mK bis 1.68 GPa kontinuierlich fällt, danach zu steigen beginnt, und bei 2.69 GPa wieder den Wert der 0.55 GPa-Messung erreicht. Bei weiterer Erhöhung des Druckes fällt $c(T)/T$ erneut ab.

6.2 Auswertung und Diskussion

6.2.1 Ordnungstemperatur und Ordnungscharakter

Die gemeinsame Bestimmung von Ordnungstemperatur und Kondo-Temperatur, wie beim CePd_2Ga_3 durchgeführt, ist hier leider nur bei Drücken unterhalb von 0.5 GPa möglich. Oberhalb dieses Druckes weicht der Verlauf unterhalb des Maximums in der spezifischen Wärme so stark vom Verhalten des Mean-Field Resonant-Level-Modells ab, dass die Verwendung dieses Modells nicht mehr sinnvoll ist. Um im gesamten Druckbereich konsistente Werte für die Ordnungstemperatur zu erhalten, wird hier

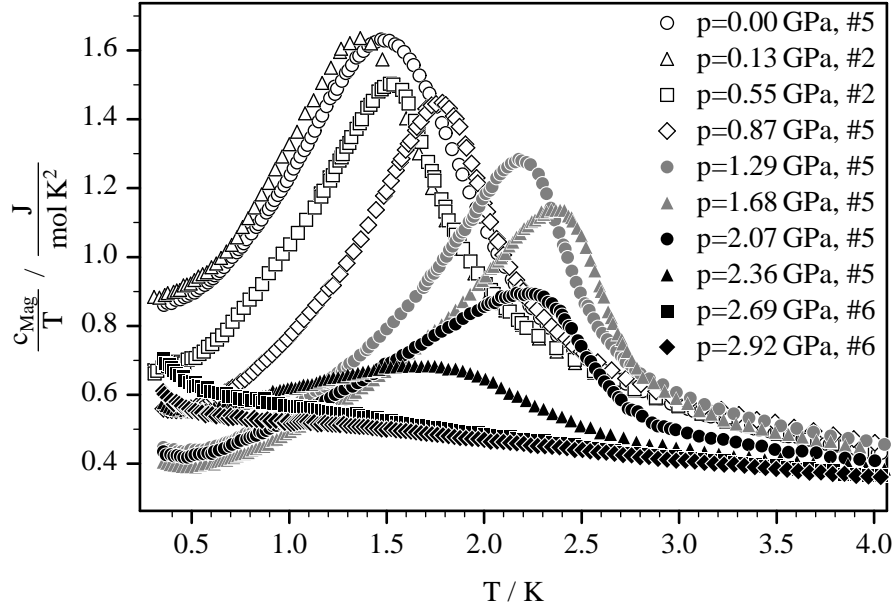


Abbildung 6.5: Reduzierte spezifische Wärme $c(T)/T$ von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ unter Druck, Präparation 2, 5 und 6

die Temperatur, bei der $c(T)/T$ maximal wird, als Ordnungstemperatur verwendet¹. Die $c(T)/T$ -Kurve entspricht der Ableitung der Entropie, sie hat also dort ihr Maximum, wo die Entropie die stärkste Änderung zeigt und ihren Wendepunkt hat. In Abbildung 6.6 ist das Phasendiagramm des $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ zu sehen. Eingetragen sind die Ordnungstemperaturen bis zu einem Druck von 2.5 GPa. Bei höheren Drücken ist kein Maximum in der reduzierten spezifischen Wärme zu erkennen. Bei kleinen Drücken ist die aus der reduzierten spezifischen Wärme bestimmte Ordnungstemperatur etwas geringer als die aus den entsprechenden Suszeptibilitätsdaten bestimmte. Jedoch liegt das Maximum in der Suszeptibilität auch bei anderen Materialien häufig bei höheren Temperaturen als das Maximum in der spezifischen Wärme [146]. Hinzu kommt, dass die Suszeptibilitätsdaten an derselben Probe bestimmt wurden wie die spezifische Wärme von Ludoph, deren Maximum ebenfalls zu höheren Temperaturen verschoben scheint (siehe Abbildung 6.1). Abgesehen von diesen feinen Unterschieden stimmen die Ergebnisse gut mit den Daten von Burghardt et al. [111] überein. Das Minimum im Phasendiagramm bei $p = 0.15$ GPa ist sowohl in den Suszeptibilitätsdaten als auch in den Daten der spezifischen Wärme klar zu erkennen. Der schon von Burghardt et al. festgestellte Wiederanstieg der Ordnungstemperatur bei Drücken größer

¹In der Literatur wird diesbezüglich nicht einheitlich vorgegangen. Manche Autoren verwenden das Maximum in c als Ordnungstemperatur.

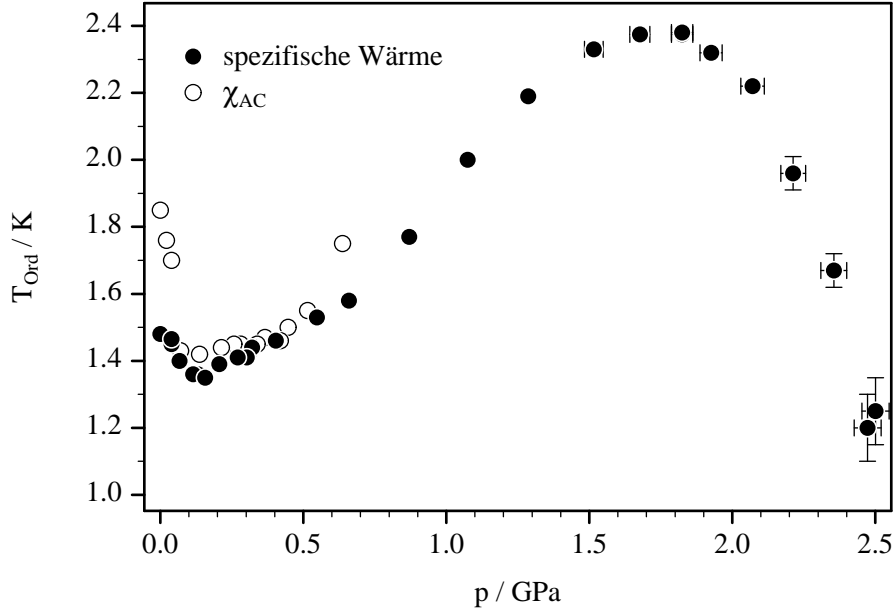


Abbildung 6.6: Phasendiagramm von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$, (Daten der Wechselfeldsuszeptibilität aus [111])

0.15 GPa setzt sich auch zu höheren Drücken weiter fort. Bei etwa 1.8 GPa durchläuft die Ordnungstemperatur ein Maximum und beginnt erneut zu fallen.

Burghardt et al. [111, 122] haben aufgrund der deutlichen Verkleinerung der Signalstärke in der Wechselfeldsuszeptibilität bei steigendem Druck vermutet, dass es im Druckbereich unterhalb von 0.6 GPa zu einem Ordnungsumschlag von Ferro- zu Antiferromagnetismus kommt (siehe Kapitel 4.3). Um aus den Daten der spezifischen Wärme Hinweise darauf zu finden, bietet sich die Möglichkeit, die Kurvenform der Peaks in Abbildung 6.5 genauer zu betrachten. Es ist zu erkennen, dass der Peak bei Nulldruck vergleichsweise breit ist, und schon bei geringer Erhöhung des Druckes schärfer wird. Dies bedingt auch die schlechte Übereinstimmung mit dem Mean-Field Resonant-Level-Modell bei Drücken größer als 0.5 GPa. Ab einem Druck von 0.55 GPa bleibt die Peakform nahezu unverändert, bis beim beginnenden Verschwinden der magnetischen Ordnung bei Drücken größer 1.8 GPa der Peak flacher und auch breiter wird. Dies könnte, neben dem Minimum im Phasendiagramm, ein Anzeichen für eine Änderung des Ordnungscharakters sein. Eine ähnliche Veränderung der Peakform ist z.B. von Kirsch in der antiferromagnetischen Legierung CePb_3 beobachtet worden [127, 128]. Wie aus Neutronenstreuemessungen bekannt ist, ändert sich im CePb_3 die Ordnung von einem inkommensurablen zu einem kommensurablen Antiferromagneten bei einem Druck von 0.7 GPa [126]. Dieser Umschlag ist in der spezifischen Wärme

durch eine im kommensurablen Antiferromagneten deutlich steilere Hochtemperaturflanke, und damit einem schärferen Peak zu erkennen. Auch tritt gleichzeitig ein deutliches Minimum im Phasendiagramm $T_N(P)$ auf. Beide Effekte sind im $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ zwar weniger stark ausgeprägt, aber dennoch erkennbar.

Ein anderer möglicher Zugang zur Frage, ob die Ordnung ihren Charakter ändert, ist die Analyse der Tieftemperaturflanke der Anomalie in der spezifischen Wärme. In einem einfachen Spinwellenmodell sollte es für ferromagnetische Spinwellen einen zu $T^{3/2}$ proportionalen Anteil an der spezifischen Wärme geben, für antiferromagnetische Ordnung dagegen einen Anteil proportional zu T^3 . Wenn die Gleichung

$$c_{\text{Mag}} = \gamma T + AT^\alpha \quad (6.1)$$

an die Daten angepasst wird, ergibt sich unterhalb von 2 GPa ein druckunabhängiger Exponent $\alpha = 3.3 \pm 0.3$. Dies würde also fälschlicherweise bei kleinen Drücken auf Antiferromagnetismus hindeuten. Wie beim CePd_2Ga_3 gelingt eine Anpassung der Messdaten mit einem Potenzgesetz jedoch nicht sonderlich gut, womit dieser Exponent nur geringe Aussagekraft besitzt. Bessere Resultate lassen sich möglicherweise, wie beim CePd_2Ga_3 , durch die Berücksichtigung einer Energielücke im Spinwellenspektrum erreichen. Auch hier können die Gleichungen (5.5) und (5.6) an die Daten der spezifische Wärme angepasst werden. Hier zeigt sich, dass die Anpassung mit Berücksichtigung einer Energielücke im Spinwellenspektrum deutlich besser gelingt. Jedoch lassen sich auch hier die Messungen bei kleinen Drücken und besonders die Nulldruckmessungen am besten mit Gleichung (5.6) der antiferromagnetischen Spinwellen anpassen. Gerade bei Nulldruck kann man aber aufgrund der Magnetisierungsmessungen [118] sicher sein, dass es sich um einen Ferromagneten handelt. So scheint auch dies keine zuverlässige Methode zu sein, um zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus zu unterscheiden.

Larrea et al. haben am $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ Widerstandsmessungen unter Druck durchgeführt [147] und versucht, die Beiträge zum elektrischen Widerstand mit einem Modell der Elektron-Spinwellen-Streuung für ferro- bzw. antiferromagnetische Spinwellen anzupassen [144]. Larrea findet Hinweise darauf, dass sich die Ordnung bei etwa 0.5 GPa ändert. Dies lässt sich daraus schließen, dass das ferromagnetische Modell die Widerstandsdaten bis 0.5 GPa gut beschreiben kann, bei höheren Drücken jedoch nicht mehr geeignet ist, den Verlauf der Widerstandsdaten wiederzugeben. In diesem Druckbereich ist das antiferromagnetische Modell hingegen gut in der Lage, die Daten zu beschreiben. Mit dem antiferromagnetischen Modell gelingt eine Anpassung jedoch ebenso gut bei den kleinen Drücken, was auch hier eine klare Entscheidung für den vorliegenden Ordnungstyp problematisch macht.

Das Fazit lautet also, dass sich weder aus Messungen der spezifischen Wärme noch des Widerstandes eine zuverlässige Aussage darüber treffen lässt, ob das System seinen Ordnungscharakter unter Druck ändert oder nicht. Den deutlichsten Hinweis für einen Umschlag zur antiferromagnetischen Ordnung liefert nach wie vor die Suszeptibilitätsmessung unter Druck [111]. Letztlich kann offenbar nur ein Neutronenstreuexperiment bei Temperaturen unter 1 K und unter Druck Klarheit bringen.

6.2.2 Kondo-Temperatur

Wie oben beschrieben, kann das Mean-Field Resonant-Level-Modell nur bei kleinen Drücken unterhalb von 0.5 GPa zur Bestimmung der Kondo-Temperatur herangezogen werden. Bei Nulldruck ergibt sich eine Kondo-Temperatur von etwa 5.4 K, die sich mit steigendem Druck bis 0.5 GPa kaum verändert. Bei größeren Drücken muss eine andere Methode gefunden werden, um die Kondo-Temperatur zu ermitteln. Es gibt verschiedene Zugänge, um eine Abschätzung für die Kondo-Temperatur zu erhalten.

Eine Möglichkeit ist die Bestimmung der Kondo-Temperatur aus dem Grenzwert des Sommerfeldkoeffizienten γ für $T \rightarrow 0$. Rajan konnte zeigen, dass im Coqblin-Schrieffer-Modell die folgende Beziehung gilt [13, 148]:

$$T_K = \frac{1.2901\pi R}{6\gamma_0} \quad (6.2)$$

Auf diese Weise ist es möglich die Kondo-Temperatur zu bestimmen, wenn ein zuverlässiger Wert für $\gamma_0 = \gamma(T \rightarrow 0)$ vorliegt. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass das Coqblin-Schrieffer-Modell [149] ein Einzelionen-Modell ist. Es darf also nur zur Berechnung der Kondo-Temperatur herangezogen werden, wenn die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen nicht wesentlich durch kollektive Phänomene beeinflusst wird. Diese Beeinflussung ist zum Beispiel beim CePd_2Ga_3 zu beobachten: Die magnetische Ordnung verändert das Verhalten von $c(T)/T$ für $T \rightarrow 0$. Der Sommerfeldkoeffizient steigt mit steigender Kondo-Temperatur an, wie es auch vom Resonant-Level Mean-Field-Modell vorhergesagt wird. Hier ist die Anwendung von Gleichung (6.2) also nicht sinnvoll. Um dieser Problematik aus dem Wege zu gehen, kann der Sommerfeldkoeffizient γ_0 aus den C/T -Daten oberhalb des Ordnungsüberganges extrapoliert werden. Dieses so genannte γ_{HT} ist jedoch mit großen Fehlern behaftet, da die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen durch den großen Addendaanteil an der gemessenen Wärmekapazität groß ist. Gleichzeitig muss über einen weiten Bereich zu $T = 0$ extrapoliert werden, denn um Einflüsse durch den Phasenübergang auszuschließen, kann nur der Bereich mit $T > 4$ K zur Auswertung herangezogen werden. Um das γ_0 zu bestimmen,

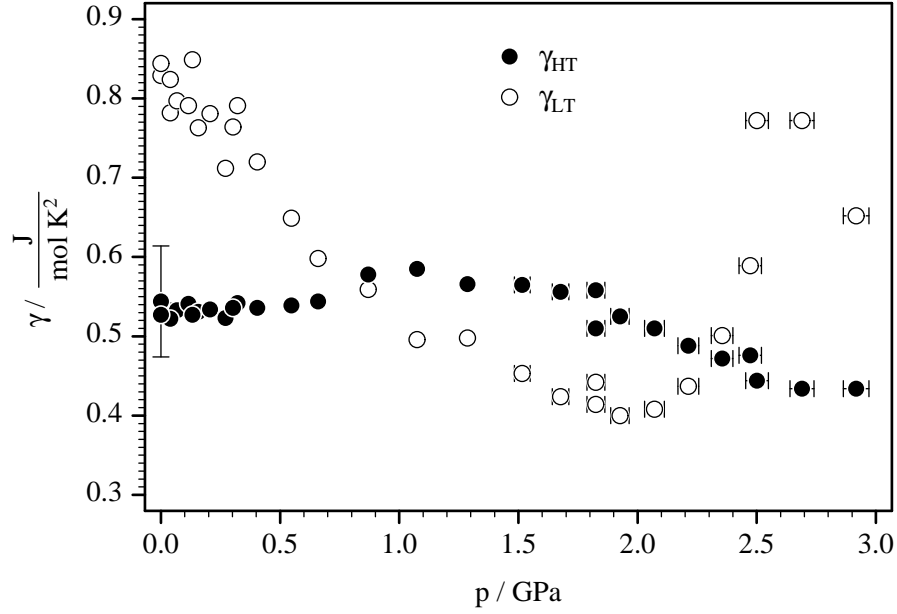


Abbildung 6.7: Sommerfeldkoeffizient von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$. (Um die Übersicht zu wahren, ist die Unsicherheit in der Bestimmung von γ_{HT} bei nur einem Punkt eingezeichnet.)

wurde in der Auftragung C/T vs. T^2 linear zu $T = 0$ extrapoliert. In Abbildung 6.7 sind die Sommerfeldkoeffizienten in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Dabei entspricht γ_{HT} der Extrapolation der Daten bei $T > 4 \text{ K}$ und γ_{LT} der Extrapolation der Daten unterhalb des Ordnungsübergangs. Das γ_{HT} scheint im gesamten Druckbereich nahezu druckunabhängig zu sein. Die Schwankungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die Unsicherheit bei der Bestimmung der Werte, welche mit $\pm 70 \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$ abgeschätzt werden kann. Wird aus γ_{HT} eine Kondo-Temperatur berechnet, so ergibt sich ein druckunabhängiger Wert von $T_K \approx 11 \text{ K}$, der etwa doppelt so hoch ist, wie die mit dem Mean-Field Resonant-Level-Modell bestimmte Kondo-Temperatur. Beim γ_{LT} ist ein breites Minimum im Bereich des Druckes zu erkennen, bei dem die Ordnungstemperatur maximal wird. Da γ_{LT} nicht nur von dem Ordnungsübergang, sondern bei höheren Drücken auch noch durch einen möglichen Quantenkritischen Punkt beeinflusst wird, scheint eine Berechnung der Kondo-Temperatur aus diesen Werten nur wenig sinnvoll. Berechnet man zumindest bei kleinen Drücken eine Kondo-Temperatur nach Gleichung (6.2), so ergibt sich ein Nulldruckwert von $T_K(P = 0) \approx 7 \text{ K}$, der linear ansteigt und bei 2 GPa einen Wert von $T_K(P = 2 \text{ GPa}) \approx 14 \text{ K}$ erreicht.

Eine weitere Möglichkeit, die Kondo-Temperatur zu bestimmen ist das Modell von Besnus und Braghta [140, 141]. Hier wird ähnlich vorgegangen wie beim Mean-Field

Resonant-Level-Modell. Nur wird von Besnus und Braghta ausschließlich die Sprunghöhe in der spezifischen Wärme zur Berechnung des Verhältnisses T_K/T_N herangezogen. Die folgende Beziehung liefert den Zusammenhang zwischen der Sprunghöhe ΔC und dem Verhältnis T_K/T_N [140, 150]:

$$\Delta C = \frac{6R}{\Psi'''(1/2 + x)} (\Psi'(1/2 + x) + x\Psi''(1/2 + x))^2 \quad \text{mit} \quad x = \frac{T_K}{2\pi T_{\text{Ord}}} \quad (6.3)$$

Mit Ψ ist die Digammafunktion bezeichnet. Zur Berechnung der Kondo-Temperatur ist dann nur noch die Kenntnis der Ordnungstemperatur erforderlich. Die Sprunghöhe kann etwa mittels eines Entropiebilanz-Verfahrens bestimmt werden. Bei Anwendung dieses Verfahrens wird gefordert, dass die Entropieänderung eines idealisierten Sprunges in der spezifischen Wärme genau so groß sein soll, wie die Entropieänderung, die sich aus einer Integration über die $c(T)/T$ -Messdaten ergibt. Berechnet man die Kondo-Temperatur nach Besnus und Braghta, so erhält man bei Nulldruck eine Kondo-Temperatur von etwa $T_K = 5.5$ K, was, wie zu erwarten, gut mit dem Mean-Field Resonant-Level-Modell übereinstimmt. Mit steigendem Druck steigt T_K langsam linear an und erreicht bei 1.8 GPa einen Wert von $T_K = 8$ K. Danach steigt die Kondo-Temperatur etwas schneller und erreicht bei 2.4 GPa schließlich $T_K = 14$ K.

6.2.3 Entropie

Um für die weitere Analyse den magnetischen Anteil der spezifischen Wärme zu erhalten, muss die spezifische Wärme um den Phononenanteil korrigiert werden. Da keine Messdaten zur homologen Legierung $\text{LaPd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ vorliegen, kann dies nur über eine Analyse der Hochtemperaturdaten der spezifischen Wärme des $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ erfolgen. Ludoph hat die Wärmekapazität bei Nulldruck im Bereich oberhalb von 70 K analysiert und die Wärmekapazität mit zwölf Debye-Moden für die schweren Atome Cer, Palladium und Gallium und sechs Einstein-Moden für das leichte Aluminium approximiert [118]. Mit den so ermittelten Debye- und Einsteintemperaturen kann eine Korrektur der Daten unterhalb von 9 K erfolgen. Da es sich um eine kleine Korrektur handelt - bei 9 K beträgt der Phononenanteil 10% und bei 5 K nur noch 3% - kann auf eine Berücksichtigung der Druckabhängigkeit des Phononenanteils verzichtet werden. Nun kann mit Gleichung 5.8 die Entropie berechnet werden. Dabei wurde der $c_{\text{Mag}}(T)/T$ -Verlauf bei Drücken unterhalb von 1.6 GPa mit Gleichung (5.5) zu $T = 0$ extrapoliert. Oberhalb dieses Druckes beginnt die reduzierte spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen zu steigen und kann nicht mehr mit dem Spinwellenmodell nach Gleichung (5.5) angepasst werden, hier wurde eine lineare Extrapolation von C/T zu

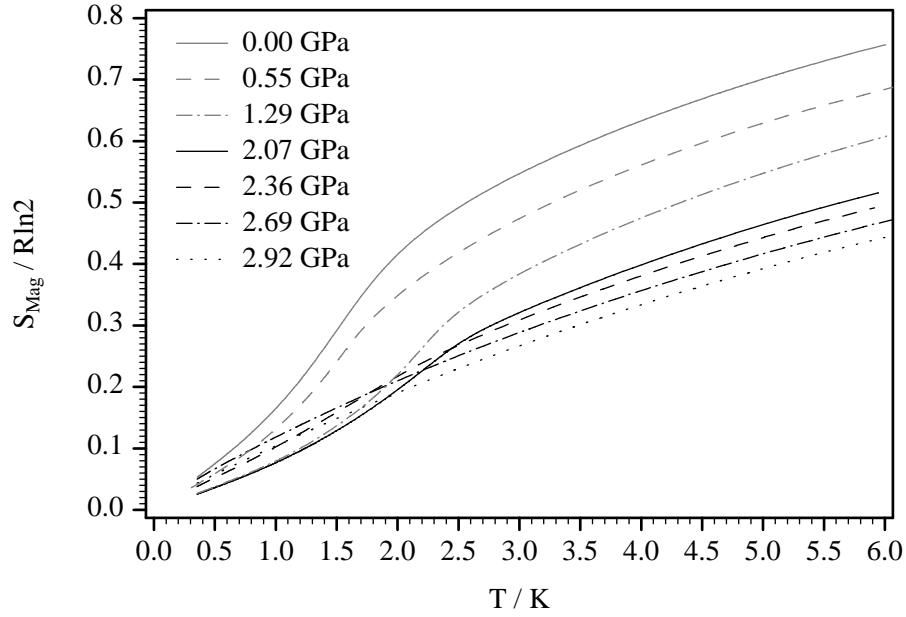


Abbildung 6.8: Entropie von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ bei verschiedenen Drücken.

$T=0$ durchgeführt. In Abbildung 6.8 ist die Entropie für verschiedene Drücke zu sehen. Bei 4 K erreicht die Entropie beim Druck $p=0$ einen Wert von etwa $0.64 R \ln 2$. Im Vergleich zur Entropie $R \ln 2$ eines unabgeschirmten Spin-1/2-Übergangs ist dies ein schon deutlich reduzierter Wert. Selbst bei 6 K, deutlich oberhalb der Phasenumwandlung, wird nur ein Wert von $0.76 R \ln 2$ erreicht. Mit steigendem Druck fällt die Entropie oberhalb von 4 K monoton ab, was auf eine kontinuierliche Verkleinerung der Momente und damit eine Verstärkung des Kondo-Effektes hindeutet. Bei 2.07 GPa und 4 K sind es nur noch $0.4 R \ln 2$. Bei weiterer Druckerhöhung fällt die Entropie nur noch langsam ab und erreicht bei 2.92 GPa und 4 K einen Wert von $0.33 R \ln 2$. Unterhalb von etwa 2 K ist zu erkennen, wie bei einem Druck von 2.07 GPa die Entropie zu steigen beginnt, und bei einem Druck von 2.36 GPa die Krümmung der Entropie ihr Vorzeichen ändert, was typisch ist für ein System, das sich an der Grenze zwischen langreichweitiger Ordnung und nichtmagnetischem FL-Verhalten befindet und dort NFL-Verhalten zeigt [151].

6.2.4 NFL-Verhalten und Quantenkritischer Punkt

Da die Ordnungstemperatur bei Drücken größer 1.8 GPa sehr schnell abfällt und eine Extrapolation der Daten ein Verschwinden der Ordnung bei etwa 2.7 GPa nahe legt, stellt sich die Frage, ob es Anzeichen für ein quantenkritisches Verhalten in der Nähe

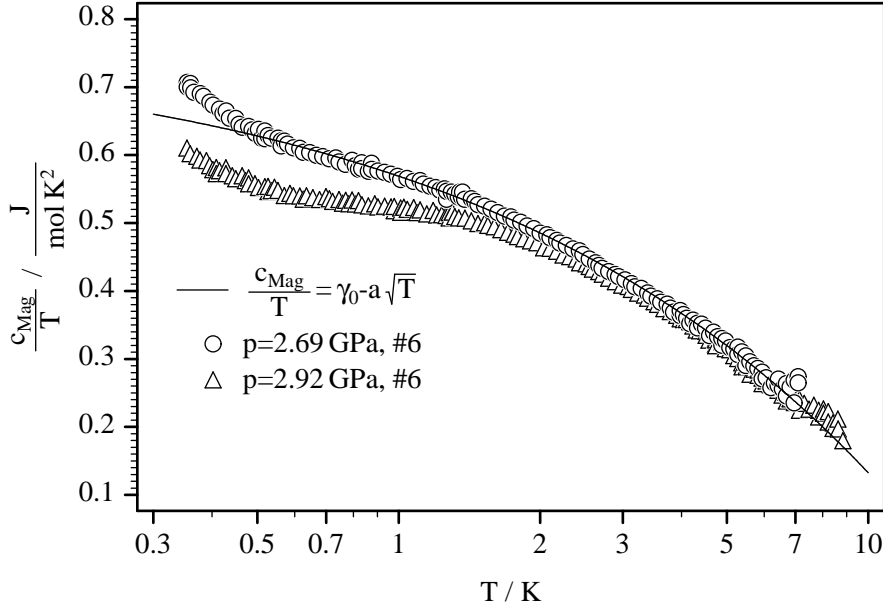


Abbildung 6.9: Halblogarithmische Darstellung der reduzierten spezifischen Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ und eine angepasste Theoriekurve mit $\gamma_0 = 771 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$ und $a = 202 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^{5/2}}$

von 2.7 GPa gibt. Um dies zu überprüfen, können die für dreidimensionale Systeme vorhergesagten Gesetzmäßigkeiten (siehe Kapitel 2.4.2) für die spezifische Wärme mit den Messdaten bei 2.69 GPa verglichen werden. In Abbildung 6.9 ist die reduzierte spezifische Wärme bei 2.69 GPa halblogarithmisch zusammen mit einem $c_{\text{Mag}}/T = \gamma_0 - a\sqrt{T}$ -Verlauf aufgetragen, der für einen antiferromagnetischen Quantenkritischen Punkt erwartet wird [31]. Die Übereinstimmung im Bereich $0.5 \text{ K} < T < 7 \text{ K}$ ist außerordentlich gut. Es ergeben sich die Parameter $\gamma_0 = 771 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$ und $a = 202 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^{5/2}}$. Ein Verlauf $c_{\text{Mag}}/T \propto -\ln(T/T_0)$, wie für einen durch ferromagnetische Spinfluktuationen verursachten Quantenkritischen Punkt zu erwarten, lässt sich nicht an die Daten anpassen. Der logarithmische Verlauf würde in der Auftragung aus Abbildung 6.9 eine Gerade ergeben, was, wie leicht zu erkennen ist, nicht zu den Messdaten passt. Die gute Übereinstimmung mit dem \sqrt{T} -Gesetz über diesen sehr weiten Temperaturbereich ist besonders bemerkenswert, da nach der Spinfluktuationstheorie von Millis und Moriya bei höheren Temperaturen ein Übergang zu einem $C/T \propto \ln(T/T_0)$ -Gesetz zu erwarten ist [33]. Bis heute ist nur ein weiteres Schwere-Fermionen-System bekannt, das über einen ähnlich weiten Bereich einem \sqrt{T} -Gesetz folgt [6]. Hierbei handelt es sich um das tetragonale $\text{U}_2\text{Co}_2\text{Sn}$ [152]. Diese Substanz zeigt im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 0.3 K bis 10 K ein \sqrt{T} -Verhalten und keinerlei Anzeichen magnetischer

Ordnung. Der elektrische Widerstand ist bei tiefen Temperaturen proportional zu T^δ mit $\delta=1.76$, was zwischen dem für quantenkritisches Verhalten erwarteten Wert von $\delta=1.5$ und dem Fermi-Flüssigkeitswert von $\delta=2$ liegt.

Die Parameter γ_0 und a , die bei $\text{U}_2\text{Co}_2\text{Sn}$ bestimmt wurden, sind mit $\gamma_0 = 385 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$ und $a = 96 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^{5/2}}$ beide nur etwa halb so groß wie bei $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ beobachtet [152]. Bei der Verbindung CeIrIn_5 , welche in einem Magnetfeld von 6 T ein \sqrt{T} -Gesetz in der spezifischen Wärme zeigt, finden sich die Parameter $\gamma_0 = 780 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$ und $a = 170 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^{5/2}}$, welche eher mit den hier ermittelten Parametern vergleichbar sind [153]. Es sind jedoch auch schon γ_0 -Werte von über $1000 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$ und auch große Werte für a von $420 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^{5/2}}$ gefunden worden, so etwa in CeCu_2Si_2 [154].

Larrea hat am $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ Widerstandsmessungen unter Druck durchgeführt [147]. Es liegen unter anderem Daten für einen Druck von 3.1 GPa vor und hier zeigt sich, im Gegensatz zum $\text{U}_2\text{Co}_2\text{Sn}$, ein klarer $\rho = \rho_0 + AT^2$ -Verlauf. Dies hat seine Ursache möglicherweise in einem sehr schmalen quantenkritischen Bereich. Nach einer Druckerhöhung von 0.4 GPa könnte schon das Fermi-Flüssigkeitsregime erreicht sein. Bei einem Druck von 2.92 GPa sind auch in der spezifischen Wärme Anzeichen einer Sättigung in c_{Mag}/T bei tiefen Temperaturen zu erkennen (siehe Abbildung 6.9), was ebenfalls als ein Hinweis auf sich entwickelndes Fermi-Flüssigkeitsverhalten zu werten ist. Bei diesem Druck lässt sich kein \sqrt{T} -Gesetz mehr an die Messdaten anpassen. Sereni hat bei einer vergleichenden empirischen Analyse verschiedener Systeme festgestellt, dass die Systeme, die wie das $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ einen kontinuierlichen Abfall von T_{Ord} mit einer Druck- oder Konzentrationsänderung zeigen, oft nur in einem sehr schmalen Druck- bzw. Konzentrationsbereich NFL-Verhalten zeigen. Im Gegensatz dazu wird bei Systemen, deren Ordnungstemperatur diskontinuierlich verschwindet, eher ein großer Bereich gefunden, der NFL-Verhalten zeigt [151].

Bemerkenswert ist die Abweichung von der Theoriekurve für Temperaturen unterhalb von etwa 0.5 K. Dieser „upturn“ in der reduzierten spezifischen Wärme am Quantenkritischen Punkt ist auch in einigen anderen NFL-Systemen beobachtet worden [6]. So etwa beim $\text{U}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Pd}_3$ [5] und YbRh_2Si_2 [155]. Die Ursache ist bisher nicht verstanden, es wurden jedoch unterschiedliche Erklärungen für ein solches Verhalten vorgeschlagen.

Im Fall des YbRh_2Si_2 scheint die Erklärung einfach: Messungen der Suszeptibilität bis hinab zu 20 mK gaben deutliche Hinweise auf einen antiferromagnetischen Phasenübergang bei etwa 65 mK. Die Hochtemperaturflanke dieses Phasenüberganges könnte für den beobachteten Anstieg der reduzierten spezifischen Wärme im YbRh_2Si_2 unterhalb

von etwa 300 mK verantwortlich sein.

Im Falle des $\text{U}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Pd}_3$ haben Ott et al. einen magnetischen Phasenübergang und auch eine Schottky-Anomalie aufgrund einer Aufspaltung von Kernmomenten ausgeschlossen [156]. Maple et al. [157] haben dieses Verhalten im Rahmen des Mehrkanal-Kondo-Effekt erklärt, welcher als Ursache des NFL-Verhaltens dieser Substanz angenommen wird. Sacramento und Schlottmann [158] konnten zeigen, dass in einem 2-Kanal-Spin-1/2-Kondo-Modell die Entropie für $T \rightarrow 0$ nicht verschwindet, sondern einen endlichen Wert annimmt. Diese Restentropie verschwindet jedoch, wenn ein Singulett-Grundzustand vorliegt. Sollte also bei tiefen Temperaturen die Entartung des Dublett-Grundzustands durch ein externes oder internes Feld aufgehoben werden, so würde die Restentropie verschwinden und ein Ansteigen der spezifischen Wärme beobachtet werden. Diese Erklärung ist jedoch nicht mit einem Quantenkritischen Punkt und der Spinfluktuationstheorie von Millis und Moriya vereinbar. Letztlich muss auch hier die Erklärung des beobachteten Phänomens offen bleiben.

6.2.5 Vergleich mit CePd_2Al_3

Die Verbindung CePd_2Al_3 hat im Vergleich zu $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ eine kürzere c -Achse und eine längere a -Achse. Wenn man hydrostatischen Druck auf $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ ausübt, nähern sich die Längen der c -Achsen einander an und der Unterschied der Länge der a -Achsen wird größer. Da die Kompressibilitäten von CePd_2Al_3 und $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ bekannt sind [105, 123], können die Ordnungstemperaturen der von Tang et al.² und Nolting untersuchten Legierungen über der Länge der c -Achse aufgetragen werden. Es ergibt sich die Abbildung 6.10. Die Lage der Maxima im Phasendiagramm der verschiedenen Legierungen stimmen in dieser Auftragung gut überein. Die Längen der a -Achsen unterscheiden sich zwischen dem CePd_2Al_3 und dem $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ um etwa 0.04 Å. Dieser Unterschied ist so groß wie die Länge der Abszisse in Abbildung 6.10. Die Eigenschaften dieses Legierungssystems werden daher offenbar hauptsächlich von der Länge der c -Achse bestimmt. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine starke Anisotropie der Wechselwirkungen. Die selbst im Maximum kleineren Ordnungstemperaturen im $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ sind in diesem Bild ebenfalls zu verstehen: Obwohl die Längen der c -Achsen übereinstimmen, ist die Länge der a -Achse im $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ deutlich kleiner als im CePd_2Al_3 . Man erwartet im $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ also einen stärker ausgeprägten Kondo-Effekt. Dieser stärkere Kondo-Effekt führt zu einer größeren Abschirmung der

²Bei den Daten von Tang et al. wurde für die vorliegende Auftragung die Ordnungstemperatur als Maximum in c/T neu bestimmt, um die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten.

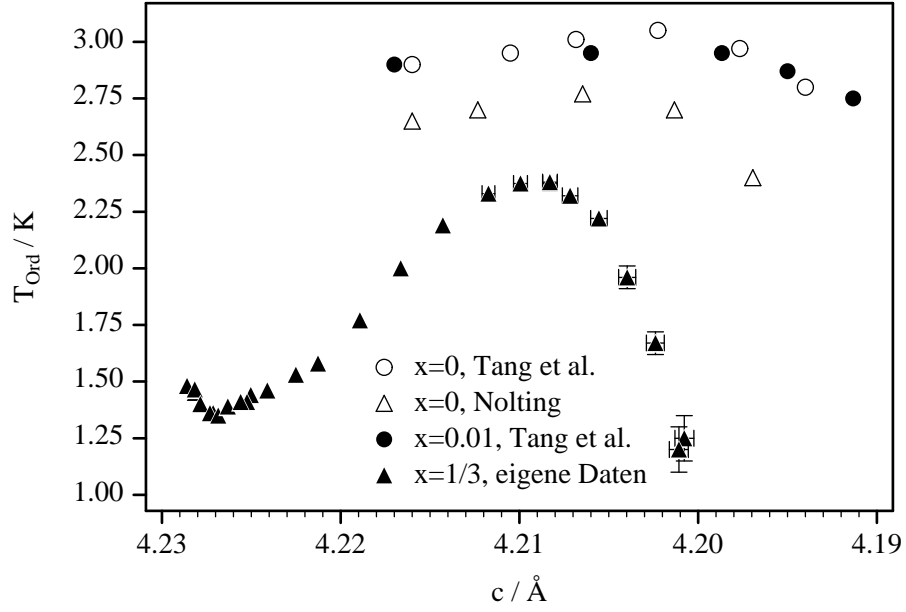


Abbildung 6.10: Vergleich der Phasendiagramme von $\text{CePd}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3$. An der Abszisse ist die c -Achse mit nach rechts ansteigendem Druck aufgetragen. (Daten aus [105, 120] und [104])

Momente und damit zu einer im Vergleich zum CePd_2Al_3 kleineren Ordnungstemperatur.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der ferromagnetischen Schwere-Fermionen-Systeme CePd_2Ga_3 und $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$. Dabei sollten Messungen der spezifischen Wärme unter Druck durchgeführt werden, um Informationen über eine mögliche Änderung des magnetischen Grundzustandes zu gewinnen und vor allem um den Bereich des Verschwindens der magnetischen Ordnung zu untersuchen. In diesem Bereich besteht die Möglichkeit, Abweichungen vom Verhalten einer Fermi-Flüssigkeit zu finden, die auf das Vorhandensein eines Quantenkritischen Punktes untersucht werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein ^3He -Einsatz für einen Badkryostaten entwickelt, der es ermöglicht, Temperaturen bis hinab zu 0.3 K zu erreichen und über eine ausreichend lange Zeitspanne zu stabilisieren. Dieser Kryostateneinsatz wurde so ausgelegt, dass ein unbeaufsichtigter Betrieb über 24 Stunden möglich ist. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die erfolgte Automatisierung der Messung der spezifischen Wärme.

Da sich im Laufe der Arbeit herausgestellt hat, dass die notwendigen Drücke deutlich höher sind als mit Standardmethoden erreichbar, wurden eine neue Druckzelle und eine neue Präparationsweise entwickelt. Die neue Druckzelle erlaubt das Erreichen von Drücken bis zu 3 GPa bei tiefen Temperaturen und die neue Präparationsweise erhöht die Stabilität des Probenaufbaus so weit, dass er diesen Drücken auch standhält. Damit verbunden war die Etablierung der Relaxationsmethode zur Messung der spezifischen Wärme. Diese Methode ist besonders für den neuen Probenaufbau und damit für die hohen Drücke geeignet. Für die Relaxationsmethode wurde ein neues Auswertungsverfahren entwickelt, welches die Bestimmung der spezifischen Wärme auch im Grenzbereich der Anwendbarkeit dieser Methode zuverlässig erlaubt.

Die Untersuchung von CePd_2Ga_3 erbrachte nur wenige neue Erkenntnisse. Zwar wird das bekannte Phasendiagramm von den Messungen der spezifischen Wärme reproduziert, ein vermuteter Ordnungsumschlag bei 2.3 GPa kann jedoch nicht nachgewiesen

werden. Da die erreichten Drücke mit 2.4 GPa nur knapp oberhalb des vermuteten Ordnungsumschlags liegen, wäre eine Messung bei höheren Drücken möglicherweise interessant. In diesem Fall könnte es jedoch sinnvoll sein, neues Probenmaterial dieser aus metallurgischen Gründen sehr schwierig herzustellenden Verbindung zu synthetisieren, da es deutliche Hinweise darauf gibt, dass das vorhandene Material nicht phasenrein vorliegt.

Bei der Untersuchung des ferromagnetischen $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ hat sich gezeigt, dass auch hier das für Drücke bis 0.6 GPa bekannte Phasendiagramm $T_{\text{Ord}}(P)$ mit der Messung der spezifischen Wärme reproduziert werden kann. Die Erweiterung des Phasendiagramms oberhalb von 0.6 GPa zeigt ein Maximum in der Ordnungstemperatur bei 1.8 GPa und ein erneutes schnelles Abfallen der Ordnungstemperatur mit weiter steigendem Druck. Es gibt neue Hinweise dafür, dass sich der Magnetismus zu antiferromagnetischer Ordnung wandelt. Der Verlauf des Phasendiagramms oberhalb von 2 GPa lässt sich zu $T = 0$ extrapolieren, und es zeigt sich, dass bei etwa 2.7 GPa der Ordnungsübergang verschwinden sollte. Messungen der spezifischen Wärme bei 2.69 GPa zeigen tatsächlich keinen Ordnungsübergang mehr, sondern ein unmagnetisches Verhalten, welches deutlich von dem einer Fermi-Flüssigkeit abweicht. Die gemessene spezifische Wärme folgt einem Verlauf proportional zu $\gamma_0 - a\sqrt{T}$, wie es in der Nähe eines antiferromagnetischen Quantenkritischen Punktes vorhergesagt wird. Schließlich gibt es bei einem Druck von 2.92 GPa, jenseits des quantenkritischen Verhaltens, Anzeichen für eine Sättigung der reduzierten spezifischen Wärme und damit für die Ausbildung einer Fermi-Flüssigkeits-Phase. Dies ist in Einklang mit Widerstandsdaten von Larrea bei einem Druck von 3.1 GPa [147], in denen eine T^2 -Abhängigkeit zu erkennen ist.

Darüber hinaus wird ein „upturn“ in der spezifischen Wärme gefunden, wie er auch schon in einigen anderen Systemen beobachtet wurde. Hier wäre eine Ausdehnung der Messung zu noch tieferen Temperaturen interessant, um zu beobachten, wie sich dieser „upturn“ zu tieferen Temperatur fortsetzt, und möglicherweise eine Erklärung für dieses allgemein noch unverstandene Phänomen zu finden.

Um eine endgültige Klärung in der Frage einer Änderung der Ordnung von Ferro- zu Antiferromagnetismus unter Druck zu erreichen, wären Neutronenstreuexperimente bei tiefen Temperaturen und unter Druck interessant.

A Rechnungen

A.1 Die Relaxation

Für die Berechnung des Temperaturverlaufs in der Probe wird folgendes Modell angenommen: Die Probe sei über einen Wärmewiderstand R_B an das Temperaturbad gekoppelt und das Thermometer über einen Wärmewiderstand R_T an die Probe. Der Heizer soll ideal an die Probe gekoppelt sein. Damit beschreiben die folgenden Gleichungen das System:

$$C_P \Delta \dot{T}_P = P - \frac{\Delta T_P}{R_B} - \frac{\Delta T_P - \Delta T_T}{R_T} \quad (\text{A.1})$$

$$C_T \Delta \dot{T}_T = \frac{\Delta T_P - \Delta T_T}{R_T} \quad (\text{A.2})$$

Wobei mit C_P und C_T die Wärmekapazität von Probe und Thermometer und mit ΔT_P und ΔT_T die Temperaturerhöhung von Probe und Thermometer gegenüber dem Temperaturbad bezeichnet sind. Setzt man zur Vereinfachung

$$\tau_T = R_T C_T, \quad \tau_P = R_B C_P \quad \text{und} \quad v = C_T / C_P \quad (\text{A.3})$$

so ergibt sich

$$\Delta \dot{T}_P = \frac{P}{C_P} - \frac{\Delta T_P}{\tau_P} - \frac{v(\Delta T_P - \Delta T_T)}{\tau_T} \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta \dot{T}_T = \frac{\Delta T_P - \Delta T_T}{\tau_T}. \quad (\text{A.5})$$

Löst man Gleichung (A.5) nach ΔT_P auf und setzt sie dann in Gleichung (A.4) ein, ergibt sich eine DGL 2. Ordnung, die das System beschreibt:

$$\tau_T \Delta \ddot{T}_T + \left(\frac{\tau_T}{\tau_P} + v + 1 \right) \Delta \dot{T}_T + \frac{1}{\tau_P} \Delta T_T = \frac{P}{C_P} \quad (\text{A.6})$$

A Rechnungen

Da es sich um eine lineare DGL mit konstanten Koeffizienten handelt, ist die homogene Lösung leicht über die Nullstellen des charakteristischen Polynoms zu berechnen. Es ergibt sich:

$$\Delta T_P(t) = \frac{c_1}{\tau_t x_1 + 1} e^{\tau_T x_1} + \frac{c_2}{\tau_t x_2 + 1} e^{\tau_T x_2} \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta T_T(t) = c_1 e^{\tau_T x_1} + c_2 e^{\tau_T x_2} \quad (\text{A.8})$$

mit

$$x_1 = -\frac{\tau_P(v+1) + \tau_T + \sqrt{w}}{2\tau_P\tau_T} \quad (\text{A.9})$$

$$x_2 = -\frac{\tau_P(v+1) + \tau_T - \sqrt{w}}{2\tau_P\tau_T} \quad (\text{A.10})$$

$$w = \tau_P^2(v+1)^2 + 2\tau_P\tau_T(v-1) + \tau_T^2 \quad (\text{A.11})$$

Auch die Lösung im inhomogenen Fall ist einfach zu bestimmen, denn wie leicht zu sehen ist, ist

$$\Delta T_T(t) = \Delta T_P(t) = \frac{\tau_P P}{C_P} \quad (\text{A.12})$$

eine spezielle Lösung der inhomogenen DGL. Damit lautet die allgemeine Lösung:

$$\Delta T_P(t) = \frac{c_1}{\tau_t x_1 + 1} e^{\tau_T x_1} + \frac{c_2}{\tau_t x_2 + 1} e^{\tau_T x_2} + \frac{\tau_P P}{C_P} \quad (\text{A.13})$$

$$\Delta T_T(t) = c_1 e^{\tau_T x_1} + c_2 e^{\tau_T x_2} + \frac{\tau_P P}{C_P} \quad (\text{A.14})$$

Die Konstanten c_1 und c_2 können an das Anfangswertproblem angepasst werden.

Wie man an Gleichung (A.4) erkennen kann, bestimmt das Verhältnis $v = C_T/C_P$ der Wärmekapazitäten den Einfluss des Wärmestroms aus dem Thermometer auf die Temperatur der Probe. Ist dieses Verhältnis Null, so liegt ein System vor, in dem die Probe nicht durch das Thermometer beeinflusst wird, und das Thermometer gegen die unbeeinflusste Probe relaxiert. Setzt man in den Gleichungen (A.9) und (A.10) $v = 0$, so ergibt sich:

$$x_1 = -\frac{1}{\tau_T} \quad (\text{A.15})$$

$$x_2 = -\frac{1}{\tau_P} \quad (\text{A.16})$$

Die Terme mit x_1, c_1 beschreiben also im wesentlichen die Relaxation des Thermometers gegen die Probe, und die Terme mit x_2, c_2 beschreiben im wesentlichen die Relaxation der Probe gegen das Bad.

A.2 Das Anfangswertproblem

Wäre die Probe adiabatisch aufgehängt, würde die Temperatur ohne Heizung konstant sein und während eines Heizimpulses mit konstanter Heizleistung linear steigen. Ist eine adiabatische Aufhängung nicht möglich, wird jedoch immer eine Relaxation zur Badtemperatur stattfinden. Um den Temperaturverlauf zu berechnen, kann man drei Bereiche betrachten: Die Zeit vor dem Impuls, während des Impulses und nach dem Impuls.

Wenn man annimmt, dass das Thermometer relaxiert ist,¹ dann wird der Temperaturverlauf im Bereich vor dem Impuls $t < t_1$ durch die Gleichungen (A.7) und (A.8) beschrieben, indem $c_1 = 0$ gesetzt wird. Die Temperaturerhöhung des Thermometers soll zu Beginn der Messung $\Delta T_T(t = 0) = \Delta T_{T0}$ betragen. Damit gilt für $t < t_1$:

$$c_1^1 = 0, \quad c_2^1 = \Delta T_{T0} \quad \text{und} \quad P = 0 \quad (\text{A.17})$$

Die entsprechenden Konstanten während des Impulses, also im Bereich $t_1 < t < t_2$, können berechnet werden indem gefordert wird, dass bei $t = t_1$ die Temperaturverläufe von Thermometer und Probe stetig sind. Es ergibt sich:

$$c_1^2 = \frac{P\tau_P x_2 e^{-t_1 x_1}}{C_P(x_1 - x_2)}, \quad \text{und} \quad c_2^2 = \frac{P\tau_P x_1 e^{-t_1 x_2}}{C_P(x_2 - x_1)} + \Delta T_{T0} \quad (\text{A.18})$$

Genauso lassen sich nun die Koeffizienten nach dem Impuls für $t > t_2$ bestimmen:

$$c_1^3 = \frac{P\tau_P x_2 (e^{-t_1 x_1} - e^{-t_2 x_1})}{C_P(x_1 - x_2)} \quad (\text{A.19})$$

$$c_2^3 = \frac{P\tau_P x_1 (e^{-t_1 x_2} - e^{-t_2 x_2})}{C_P(x_2 - x_1)} + \Delta T_{T0} \quad (\text{A.20})$$

Mit diesen Gleichungen ist der Temperaturverlauf während der Aufnahme eines Messpunktes beschrieben. In Abbildung A.1 ist die zusammengesetzte Lösung für einen ausgewählten Parametersatz zu sehen. Das Relaxationsproblem für den Fall, dass sich Thermometer und Probe vor dem Impuls auf Badtemperatur befinden, ist hier als Spezialfall $\Delta T_T(t = 0) = \Delta T_{T0} = 0$ enthalten.

Wenn dieser Verlauf an Messpunkte angepasst wird, sind damit alle Parameter und damit auch c_1^i und c_2^i bekannt. Aus z.B. c_1^2 ließe sich zwar ein C_P bestimmen, jedoch ist dies keine zuverlässige Methode, da so das C_P nur über die Steigung der Kurve

¹Damit ist gemeint, dass der zeitliche Abstand zu dem Vorgang, der dazu geführt hat, dass sich die Probe nicht auf der Badtemperatur befindet, deutlich größer ist als die Relaxationszeit des Thermometers, nicht etwa, dass Thermometer und Probe dieselbe Temperatur haben.

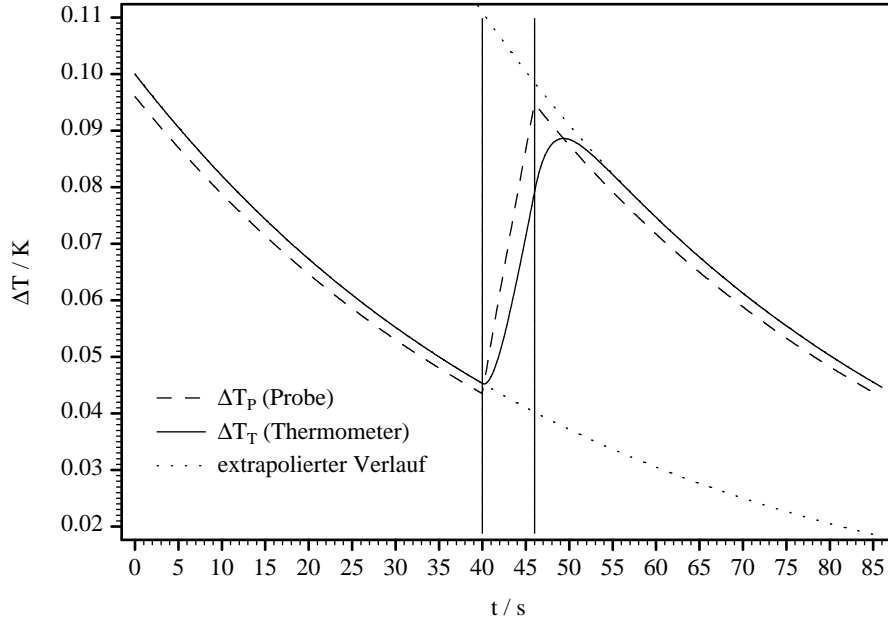


Abbildung A.1: Lösung des Relaxationsproblems mit $\tau_p = 50$ s, $\tau_t = 2$ s, $v = 1/100$,
 $P/C_P = 10$ mK/s, $t_{\text{imp}} = 6$ s

während des Impulses bestimmt wird. Genauer ist es, die Exponentialverläufe in den Impuls zu extrapolieren, ein ΔT zu berechnen und dann die Wärmekapazität über $C = \Delta Q / \Delta T$ zu bestimmen.

A.3 Die Berechnung von ΔT

Soll aus den extrapolierten Exponentialverläufen ein ΔT bestimmt werden, stellt sich die Frage, zu welcher Zeit t' das $\Delta T(t')$ berechnet werden muss. Dazu betrachtet man die extrapolierten Temperaturverläufe (die gepunkteten Kurven in Abbildung A.1). Die Gleichung der unteren Kurve erhält man, wenn in Gleichung (A.8) $c_1 = c_1^1 = 0$ und $c_2 = c_2^1 = \Delta T_{T0}$ eingesetzt wird, und die obere Kurve erhält man, wenn man in Gleichung (A.8) $c_1 = 0$ und $c_2 = c_2^3$ einsetzt:

$$\Delta T_T^1(t) = \Delta T_{T0} e^{tx_2} \quad (\text{A.21})$$

$$\Delta T_T^3(t) = -e^{tx_2} \left(\frac{P\tau_P x_1 (e^{-t_1 x_2} - e^{-t_2 x_2})}{C_P (x_2 - x_1)} + \Delta T_{T0} \right) \quad (\text{A.22})$$

Bildet man die Differenz dieser Temperaturverläufe und setzt zur Vereinfachung $t_2 = t_1 + t_{\text{imp}}$ und $t = t_1 + t'$ ein, so ergibt sich:

$$\Delta T = \frac{P\tau_P x_1 e^{t'x_2 - t_{\text{imp}}}(e^{t_{\text{imp}}x_2} - 1)}{C_P(x_2 - x_1)} \quad (\text{A.23})$$

Dieses ΔT kann nun in die Definitionsgleichung der Wärmekapazität

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{t_{\text{imp}}P}{\Delta T} \quad (\text{A.24})$$

eingesetzt werden. Die Bedingung, die an das gesuchte t' gestellt werden muss, ist $C = C_P$, denn t' soll so bestimmt werden, dass das daraus berechnete C mit C_P übereinstimmt. Daraus folgt:

$$1 = \frac{t_{\text{imp}}e^{(t_{\text{imp}} - t')x_2}(x_2 - x_1)}{\tau_P x_1(e^{t_{\text{imp}}x_2} - 1)} \quad (\text{A.25})$$

und nach t' aufgelöst:

$$t' = t_{\text{imp}} - \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\tau_P x_1(e^{t_{\text{imp}}x_2} - 1)}{t_{\text{imp}}(x_2 - x_1)}\right) \quad (\text{A.26})$$

Dieser Ausdruck kann zwar leicht aus den bekannten Parametern berechnet werden, ist aber nicht sehr anschaulich. Um ihn ein wenig besser zu verstehen, kann angenommen werden, dass die Wärmekapazität des Thermometers deutlich kleiner ist als die der Probe. Es gilt dann $v \approx 0$. Damit erhält man:

$$t' = \tau_P \ln\left(\frac{\tau_P^2(e^{t_{\text{imp}}/\tau_P} - 1)}{t_{\text{imp}}(\tau_P - \tau_T)}\right) \quad (\text{A.27})$$

und mit $\tilde{\tau} = t_{\text{imp}}/\tau_P$:

$$\frac{t'}{t_{\text{imp}}} = \frac{1}{\tilde{\tau}} \ln\left(\frac{\tau_P}{\tau_P - \tau_T} \frac{e^{\tilde{\tau}} - 1}{\tilde{\tau}}\right) \quad (\text{A.28})$$

Nimmt man jetzt noch an, dass $\tau_T \ll \tau_P$ gilt, so folgt:

$$\frac{t'}{t_{\text{imp}}} = \frac{1}{\tilde{\tau}} \ln\left(\frac{e^{\tilde{\tau}} - 1}{\tilde{\tau}}\right) \quad (\text{A.29})$$

In Abbildung A.2 ist der Graph der Gleichung (A.29) gezeigt. Ist der Impuls kurz im Vergleich zur Relaxationszeit, gilt also $\tilde{\tau} \ll 1$, strebt die rechte Seite von (A.29) gegen $1/2$. Das ΔT muss also in der Mitte des Impulses bestimmt werden. Im umgekehrten Fall, wenn der Impuls deutlich länger ist als die Relaxationszeit, strebt die rechte Seite von (A.29) gegen 1. Das ΔT muss nun am Ende des Impulses bestimmt werden. Bei Impulslängen, die in der gleichen Größenordnung liegen wie die Relaxationszeit, muss t' über (A.29) bzw. (A.26) berechnet werden.

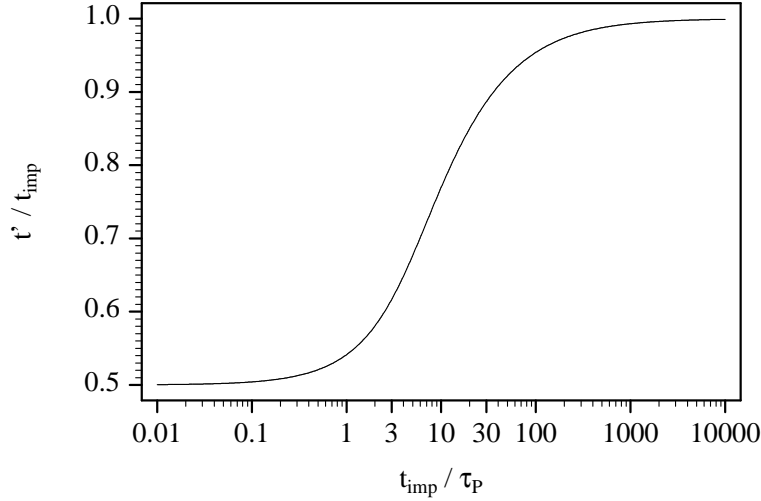


Abbildung A.2: Die relative Lage des Zeitpunktes, zu dem die Impulshöhe bestimmt werden muss.

A.4 Die Temperaturerhöhung

Mit den Gleichungen (A.13) und (A.14) kann nun berechnet werden, wie groß der Einfluss durch das nicht ideal angekoppelte Thermometer ist, indem das Verhältnis von ΔT_P zu ΔT_T berechnet wird. Da dabei der Verlauf während des Impulses weniger interessant ist, wird hier nur der Bereich kurz vor dem Impuls und deutlich nach dem Impuls betrachtet, also die Bereiche, in denen in Abbildung A.1 die gepunkteten Kurven mit dem Thermometerverlauf zusammenfallen. Hier gilt $c_1 = 0$ und $P = 0$. Also:

$$\frac{\Delta T_P}{\Delta T_T} = \tau_T x_2 + 1 \quad (\text{A.30})$$

$$= -\frac{\tau_P(v-1) + \tau_T - \sqrt{w}}{2\tau_P} \quad (\text{A.31})$$

Mit der Ersetzung $\tilde{\tau} = \tau_T / \tau_P$ wird daraus:

$$\frac{\Delta T_P}{\Delta T_T} = \frac{\sqrt{\tilde{\tau}^2 - 2\tilde{\tau}(1-v) + (v+1)^2} - \tilde{\tau} - v + 1}{2} \quad (\text{A.32})$$

Um diesen Ausdruck besser zu verstehen, kann wieder angenommen werden, dass die Wärmekapazität des Thermometers deutlich kleiner ist als die der Probe. Es gilt dann $v \approx 0$, und mit der sicher erfüllten Annahme $\tau_T < \tau_P$ bzw. $\tilde{\tau} < 1$ ergibt sich:

$$\frac{\Delta T_P}{\Delta T_T} = 1 - \tilde{\tau} = 1 - \frac{\tau_T}{\tau_P} \quad (\text{A.33})$$

Soll die durch ein schlecht angekoppeltes Thermometer verursachte Temperaturerhöhung kleiner sein als z.B. 1%, so muss gelten:

$$\frac{\tau_T}{\tau_P} < \frac{1}{100} \quad \text{oder} \quad \tau_T < \frac{\tau_P}{100} \quad (\text{A.34})$$

A.5 Die Integrationszeit

Aus den Schaltplänen der verwendeten Widerstandsmessbrücke geht hervor, dass die zu dem angeschlossenen Widerstand proportionale rauschende Eingangsspannung U_E durch Integration geglättet wird. Um eine Rauschunterdrückung durchzuführen, wird die Differenz der Eingangsspannung U_E zur Ausgangsspannung U_A aufintegriert. Die Brücke führt dabei folgende Operation durch:

$$U_A(t) = \frac{1}{\tau_I} \int_0^t U_E(t') - U_A(t') dt' \quad (\text{A.35})$$

Nach einer Ableitung dieser Gleichung ergibt sich:

$$\frac{dU_A(t)}{dt} = \frac{U_E(t) - U_A(t)}{\tau_I} \quad (\text{A.36})$$

Da hier nur die kleinen Temperaturänderungen während des Impulses betrachtet werden, kann man die Temperatur als zu dem Thermometerwiderstand und damit als zur Spannung U proportional annehmen. Damit beschreibt die folgende Gleichung die Wirkungsweise des Tiefpassfilters:

$$\frac{d}{dt} \Delta T_M = \frac{\Delta T - \Delta T_M}{\tau_I} \quad (\text{A.37})$$

Betrachtet man der Einfachheit halber das Relaxationsproblem mit ideal gekoppeltem Thermometer, lautet die zugehörige DGL:

$$C_P \Delta \dot{T} = P - \frac{\Delta T}{R} \quad (\text{A.38})$$

Die Gleichung (A.37) lässt sich nach ΔT auflösen und in (A.38) einsetzen. Mit $\tau_p = RC_P$ ergibt sich:

$$\tau_I \Delta \ddot{T}_M + \left(\frac{\tau_I}{\tau_P} + 1 \right) \Delta \dot{T}_M + \frac{1}{\tau_P} \Delta T_M = \frac{P}{C_P} \quad (\text{A.39})$$

Vergleicht man diese Gleichung mit (A.6) dann erkennt man, dass sie übereinstimmen wenn man in (A.6) $v = 0$ setzt. Damit lassen sich alle bisherigen Ergebnisse übernehmen, wenn ΔT_T durch ΔT_M und τ_T durch τ_I ersetzt wird.

Die Konstante v beschreibt in dem DGL'n System (A.4,A.5) die Beeinflussung der Temperatur der Probe durch den Wärmestrom aus dem Thermometer. Setzt man in (A.4,A.5) diese Konstante zu Null, so hat man ein System beschrieben, in dem die Probe nicht durch das Thermometer beeinflusst wird, da es keine Wärmekapazität besitzt, das Thermometer allerdings dennoch mit einer endlichen Relaxationszeit τ_T gegen die unbeeinflusste Probe relaxiert. Ein solches Verhalten ist eigentlich unmöglich, da ein Thermometer ohne Wärmekapazität unmittelbar jeder Temperaturänderung folgen würde. Genau dieses Verhalten ergibt sich jedoch, wenn man das Thermometer ideal an die Probe koppelt, so dass Probentemperatur und Thermometertemperatur stets übereinstimmen, und stattdessen die „elektronische Relaxation“ einer Temperatur T_M gegen $T_P = T_T$ betrachtet.

Diese Ähnlichkeit bei kleinem v bedingt, dass man durch eine Analyse der Messkurven die Effekte, die durch ein schlecht angekoppeltes Thermometer verursacht werden, nicht von den Effekten der Brückenfilter trennen kann.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Andres, J.E. Graebner, H.R. Ott, Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 1779
- [2] J. Kondo, Prog. Theoret. Phys., 32 (1964) 37
- [3] C. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C.D. Bredl, A. Böhm, M. Rau, A.Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber, F. Steglich, Z. Phys., B84 (1991) 1
- [4] A. Krimmel, P. Fischer, B. Roessli, H. Maletta, C. Geibel, C. Schank, A. Loidl, F. Steglich, Z. Phys., B86 (1992) 161
- [5] C.L. Seaman, M.B. Maple, B.W. Lee, S. Ghamaty, M.S. Torikachvili, J.-S. Kang, L.Z. Liu, J.W. Allen, D.L. Cox, Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 2882
- [6] G.R. Stewart, Rev. Mod. Phys., 73 (2001) 797
- [7] S. Süllo, M.C. Aronson, B. D. Rainford, P. Haen, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 2963
- [8] W. Meissner, B. Voigt, Ann. Phys., 7 (1930) 761
- [9] A.C. Hewson, „The Kondo Problem to Heavy Fermions“, Cambridge University Press, Cambridge, 1997
- [10] A.M. Tsvelick, P.B. Wiegmann, J. Phys. C, 15 (1982) 1707; A.M. Tsvelick, P.B. Wiegmann, Adv. Phys., 32 (1983) 453; N. Andrei, Phys. Rev. Lett., 45 (1980) 397
- [11] C. Lacroix, J. Appl. Phys., 53 (1982) 2131
- [12] M.B. Maple, L.E. DeLong, B.C. Sales, „Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths“, Volume 1, ed. K.A. Gschneidner Jr., E. Eyring, Amsterdam, 1978
- [13] N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov, Adv. Phys., 33 (1984) 373
- [14] P. Coleman, J. Magn. Magn. Mater., 63&64 (1987) 245
- [15] P. Nozières, J. Low. Temp. Phys., 17 (1979) 31
- [16] Y. Onuki, T. Komatsubara, J. Magn. Hagn. Mater., 63&64 (1987) 281
- [17] M.A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev., 96 (1954) 99
- [18] T. Kasuya, Prog. on Theor. Phys., 16 (1956) 45
- [19] K. Yosida, Phys. Rev., 106 (1957) 893

- [20] S. Doniach, *Physica*, 91B (1977) 231
- [21] F. Steglich, *J. Magn. Magn. Mater.*, 100 (1991) 186
- [22] J.A. Mydosh, *Z. Phys. B*, 103 (1997) 251
- [23] P. Schlottmann, P.D. Sacramento, *Adv. Phys.*, 42 (1993) 641
- [24] L. Cox, M. Jarrell, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8 ((1996) 9825
- [25] H.v. Löhneysen, *J. Magn.Magn. Mat.*, 200 (1999) 532
- [26] R. Chau, M.B. Maple, R.A. Robinson, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 139
- [27] C.H. Booth, D.E. MacLaughlin, R.H. Heffner, R. Chau, M.B. Maple, G.H. Kwei, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 3960
- [28] M. Vojta, *Physik Journal*, 1 (2002) Nr.3 55
- [29] P. Coleman, *Physica B*, 259-261 (1999) 353
- [30] P. Coleman, C. Pépin, Qimiao Si, R. Ramazashvili, *J. Phys.: Condens. Matter*, 13 (2001) R723
- [31] A.J. Millis, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 7183
- [32] J.A. Hertz, *Phys. Rev. B*, 14 (1976) 1165
- [33] T. Moriya, T. Takimoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 64 (1995) 960
- [34] Q. Si, S. Rabello, K. Ingersent, J.L. Smith, *Nature*, 413 (2001) 804
- [35] S. Kambe, S. Raymond, B. Suderow, J. McDonough, B. Fak, L.P. Regnault, R. Calemczuk, J. Flouquet, *Physica B*, 223-224 (1996) 135
- [36] F. Pobell, „Matter and Methods at Low Temperatures“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992
- [37] A.C. Rose-Innes, „Low Temperature Laboratory Techniques“, Elliott Bros. & Yeoman Ltd., Speke, Liverpool, 1973
- [38] E.T. Swartz, *Rev. Sci. Instrum.*, 58 (1987) 881
- [39] K. Fokkens, W. Vermeer, K.W. Taconis, R. de Bruyn Ouboter, *Physica*, 30 (1964) 2153
- [40] Landolt, Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik“, 4. Band, 4. Teil, Bandteil a, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967
- [41] A. Bejan, „Convection Heat Transfer“, John Wiley & Sons Inc., New York, 1995
- [42] W.E. Keller, „Helium-3 and Helium-4“, The International Cryogenics Monograph Series, Plenum Press, New York, 1969
- [43] H. Frey, A. Haefer, „Tieftemperaturtechnologie“, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1981
- [44] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, „Theorie und Praxis der Vakuumtechnik“, Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, 1982

- [45] W. Geiser, „Fertigungstechnik II“, Verlag Handwerk und Technik, Hamburg, 1978
- [46] J. Wilks, „The Properties of Liquid and Solid Helium“, International Series of Monographs on Physics, Clarendon Press, Oxford, 1967
- [47] F.W. Schaper, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1990
- [48] H. Bohn, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1979
- [49] A. Bleckwedel, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1982
- [50] F.W. Schaper, Dissertation, TU-Braunschweig, 1996
- [51] V. Gröger, F. Strangler, Z. Metallkde., 72 (1981) 487
- [52] M.I. Eremets, „High Pressure Experimental Methods“, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, 1996
- [53] A. Schnorr, „Handbuch für Tellerfedern“, Adolf Schnorr GmbH + Co, KG, Sindelfingen, 1975
- [54] G.M. Danner, P.M. Chaikin, Rev. Sci. Instrum., 66 (1995) 3951
- [55] A. Germann, H.v. Löhneysen, Europhys. Lett., 9 (1989) 367
- [56] R. Caspary, Dissertation, Darmstadt, 1993
- [57] D.B. McWhan, J.P. Remeika, S.D. Bader, B.B. Triplett, N.E. Phillips, Phys. Rev. B, 7 (1973) 3079
- [58] J. Schaffran, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1998
- [59] A. Eichler, W. Gey, Rev. Sci. Instrum., 50 (1979) 1445
- [60] A. Eichler, Habilitationsschrift, TU-Braunschweig, 1979
- [61] M. Keunecke, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1997
- [62] J.E. Kunzler, L.R. Walker, J.K. Galt, Phys. Rev., 119 (1960) 1609
- [63] A. Eiling, J.S. Schilling, J. Phys. F: Metal Phys., 11 (1981) 623
- [64] C. Palmy, R. Flach, P. de Trey, Physica, 55 (1971) 663
- [65] P.F. Sullivan, G. Seidel, Phys. Rev., 173 (1968) 679
- [66] I.V. Velichkov, Cryogenics, 32 (1992) 285
- [67] M. Schwerin, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1994
- [68] H. Neemann, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1996
- [69] Q. Li, C.H. Watson, R.G. Goodrich, D.G. Haase, H. Lukefahr, Cryogenics, 26 (1986) 467
- [70] W.A. Bosch, F. Mathu, H.C. Meijer, R.W. Willekers, Cryogenics, 26 (1986) 3
- [71] H.J. Bensieck, Philips Components Hamburg, persönliche Mitteilung
- [72] S. Alterovitz, G. Deutscher, M. Gershenson, J. Appl. Phys., 46 (1975) 3637
- [73] R. Viswanathan, J. Appl. Phys., 46 (1975) 4086
- [74] O. Hach, BC-Components BEYSCHLAG GmbH, persönliche Mitteilung

- [75] F.J. Morin, J.P. Maita, Phys. Rev., 129 (1963) 1115
- [76] R. Bachmann, F.J. DiSalvo Jr., T.H. Geballe, R.L. Greene, R.E. Howard, C.N. King, H.C. Kirsch, K.N. Lee, R.E. Schwall, H.-U. Thomas, R.B. Zubeck, Rev. Sci. Instr., 43 (1972) 205
- [77] E. Hanke, Dissertation, TU-Braunschweig, 1995
- [78] Jih Shang Hwang, Kai Jan Lin, Cheng Tien, Rev. Sci. Instrum., 68 (1997) 94
- [79] N.E. Phillips, Phys. Rev., 114 (1959) 676
- [80] W.T. Berg, Phys. Rev., 167 (1968) 583
- [81] S. Weyhe, B. Junge, F. Petzoldt, W. Gey, Cryogenics, 23 (1983) 166
- [82] Osborne, Flotow, Schreiner, Rev. Sci. Instrum., 38 (1967) 159
- [83] J.R. Clement, E.H. Quinnell, Phys. Rev., 92 (1953) 258
- [84] H.R. O'Neal, N.E. Phillips, Phys. Rev., 137 (1965) A748
- [85] W. Buckel, „Supraleitung, Grundlagen und Anwendungen“, Physik Verlag GmbH, Weinheim, 1972
- [86] A. Eichler, J. Cieslik, W. Gey, Physica, 108B (1981) 1005
- [87] W. Eschner, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1980
- [88] C. Geibel, S. Thies, D. Kaczorowski, A. Mehner, A. Grauel, B. Seidel, U. Ahlheim, R. Helfrich, K. Petersen, C.D. Bredl, F. Steglich, Z. Phys., B83 (1991) 305
- [89] H. Kitazawa, C. Schank, S. Thies, B. Seidel, C. Geibel, F. Steglich, J. Phys. Soc. Japan, 61 (1992) 1461
- [90] S.A.M. Mentink, N.M. Bos, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, Physica B, 186-188 (1993) 497
- [91] S.A.M. Mentink, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, A. Drost, E. Frikkee, Y. Brando, T. Takabatake, P. Böni, P. Fischer, A. Furrer, A. Amato, A. Schenck, Physica B, 199&200 (1994) 143
- [92] A. Dönni, A. Furrer, H. Kitazawa, M. Zolliker, J. Phys.: Condens. Matter, 9 (1997) 5921
- [93] S. Mitsuda, T. Wada, K. Hosoya, H. Yoshizawa, J. Phys. Soc. Japan, 61 (1992) 4667
- [94] A. Dönni, P. Fischer, B. Roessli, H. Kitazawa, Z. Phys. B, 93 (1994) 449
- [95] E. Bauer, G. Schaudy, G. Hilscher, L. Keller, P. Fischer, A. Dönni, Z. Phys. B, 94 (1994) 359
- [96] R. Hauser, E. Bauer, A. Galatanu, A. Indinger, M. Maikis, H. Kirchmayr, D. Gignoux, D. Schmitt, Physica B, 206&207 (1995) 231
- [97] H.-U. Desgranges, J.W. Rasul, Phys. Rev. B, 32 (1985) 6100
- [98] S.A.M. Mentink, N.M. Bos, G.J. Nieuwenhuys, A. Drost, E. Frikkee, L.T. Tai, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, Physica B, 186-188 (1993) 460

- [99] H. Kitazawa, A. Mori, S. Takano, T. Yamadaya, A. Matsushita, T. Matsumoto, N. Sato, T. Komatsubara, C. Schank, C. Geibel, F. Steglich, *Physica B*, 186-188 (1993) 612
- [100] S.A.M. Mentink, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, H. Tou, Y. Kitaoka, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 15759
- [101] A. Drechsler, A. Eichler, *Z. Phys. B*, 100 (1996) 343
- [102] A. Drechsler, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1994
- [103] F. Nolting, A. Eichler, S.A.M. Mentink, J.A. Mydosh, *Physica B*, 199&200 (1994) 614
- [104] F. Nolting, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1994
- [105] J. Tang, A. Matsushita, T. Matsumoto, *Physica B*, 217 (1996) 97
- [106] T. Endstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 9595
- [107] E. Bauer, R. Hauser, E. Gratz, G. Schaudy, M. Rotter, A. Lindbaum, D. Gignoux, D. Schmitt, *Z. Phys. B*, 92 (1993) 411
- [108] L.C. Andreani, E. Livioti, P. Santini, G. Amoretti, *Z. Phys. B*, 100 (1996) 95
- [109] C.D. Bredl, F. Steglich, K.D. Schotte, *Z. Phys. B*, 29 (1978) 327
- [110] E. Hallmann, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1996
- [111] T. Burghardt, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1997
- [112] T. Burghardt, E. Hallmann, A. Eichler, *Physica B*, 230-232 (1997) 214
- [113] A.L. Cornelius, J.S. Schilling, D. Mandrus, J.D. Thompson, *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 15699
- [114] K. Drescher, M.M. Abd-Elmeguid, J.P. Sanchez, C. Meyer, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8 (1996) L65
- [115] A.L. Cornelius, A.K. Gangopadhyay, J.S. Schilling, W. Assmus, *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 14109
- [116] H. Fujiwara, M. Kurisu, H. Kadomatsu, *J. Magn. Magn. Mat.*, 70 (1987) 369
- [117] A. Eiling, J.S. Schilling, *Phys. Rev. Lett.*, 46 (1981) 364
- [118] B. Ludoph, Diplomarbeit, Leiden, 1995
- [119] B. Ludoph, S. Süllow, B. Becker, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, *Physica B*, 223&224 (1996) 351
- [120] J. Tang, H. Kitazawa, A. Matsushita, T. Matsumoto, *Physica B*, 230-232 (1997) 208
- [121] C. Lacroix, M. Cyrot, *Phys. Rev. B*, 20 (1979) 1969
- [122] T. Burghardt, A. Eichler, S. Süllow, J.A. Mydosh, *Physica B*, 259-261 (1999) 99
- [123] M. Lorenzen, persönliche Mitteilung
- [124] M. Kohgi, K. Iwasa, T. Osakabe, *Physica B*, 281&282 (2000) 417

- [125] I.N. Goncharenko, P. Link, J.-M. Mignot, M. Kohgi, K. Iwasa, Y. Haga, T. Suzuki, *Physica B*, 259-261 (1999) 306
- [126] P. Morin, C. Vettier, J. Floquet, M. Konczykowski, Y. Lassailly, J.-M. Mignot, *J. Low. Temp Phys.*, 70 (1988) 377
- [127] T. Kirsch, A. Eichler, P. Morin, U. Welp, *Z. Phys. B*, 86 (1992) 83
- [128] T. Kirsch, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, 1990
- [129] S. Süllow, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, S.A.M. Mentink, T.E. Mason, W.J.L. Buyers, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 354
- [130] G.A. Baker, „Quantitative theory of critical phenomena“, Acad. Press, Boston, 1990
- [131] A. Eichler, persönliche Mitteilung
- [132] J.G. Sereni, „Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths“, Volume 15, ed. K.A. Gschneidner Jr., E. Eyring, Amsterdam, 1991
- [133] J.P. Kappler, M.J. Besnus, P. Lehmann, A. Meyer, J.G. Sereni, *J. Less Comm. Met.*, 111 (1985) 261
- [134] J.G. Sereni, O. Trovarelli, A. Herr, J.P. Schille, E. Beaurepaire, J.P. Kappler, *J. Phys.: Condens. Matter*, 5 (1993) 2927
- [135] J. Sakurai, Y. Yamuguchi, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, *J. Magn. Magn. Mater.*, 90-91 (1990) 422
- [136] J. Kitagawa, M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jap.*, 68 (1999) 2380
- [137] I. Das, E.V. Sampathkumaran, S. Chari, K.V. Gopalakrishnan, *Journal of Alloys and Compounds*, 202 (1993) L7-9
- [138] H. Wilhelm, K. Alami-Yadri, B. Revaz, D. Jaccard, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 3651
- [139] K.D. Schotte, U. Schotte, *Phys. Lett.*, 55A (1975) 38
- [140] M.J. Besnus, A. Braghta, N. Hamdaoui, A. Meyer, *J. Magn. Magn. Mat.*, 104-107 (1992) 1385
- [141] A. Braghta, Dissertation, Straßburg, 1989
- [142] Z. Hossain, T. Takabatake, C. Geibel, P. Gegenwart, I. Oguro, F. Steglich, *J. Phys.: Condens. Matter*, 13 (2001) 4535
- [143] B. Coqblin, „The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths“, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1977
- [144] S.N. de Medeiros, M.A. Continentino, M.T.D. Orlando, M.B. Fontes, E.M. Baggio-Saitovitch, A. Rosch, A. Eichler, *Physica B*, 281&282 (2000) 340
- [145] H.-U. Desgranges, K.D. Schotte, *Phys. Lett.*, 91A (1982) 240
- [146] M.E. Fisher, *Phil. Mag.*, 7 (1962) 1731
- [147] J.A. Larrea, persönliche Mitteilung

- [148] V.T. Rajan, Phys. Rev. Lett., 51 (1983) 308
- [149] B. Coqblin, J.R. Schrieffer, Phys. Rev., 185 (1969) 847
- [150] M. Giovannini, H. Michor, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl, W. Sikora, A. Saccone, R. Ferro, Phys. Rev. B, 61 (2000) 4044
- [151] J.G. Sereni, J. Phys. Soc. Japan, 70 (2001) 2139
- [152] J.S. Kim, J. Alwood, S.A. Getty, F. Sharifi, G.R. Stewart, Phys. Rev. B, 62 (2000) 6986
- [153] J.S. Kim, J. Alwood, G.R. Stewart, L. Sarrao, J.D. Thompson, Phys. Rev. B, 64 (2001) 134524
- [154] F. Steglich, B. Buschinger, P. Gegenwart, M. Lohmann, R. Helfrich, C. Langhammer, P. Hellmann, L. Donnevert, S. Thomas, A. Link, C. Geibel, M. Lang, G. Sparn, W. Assmus, J. Phys.: Condens. Matter, 8 (1996) 9909
- [155] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F.M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich, Phys. Rev. Lett., 85 (2000) 626
- [156] H.R. Ott, E. Felder, A. Bernasconi, Physica B, 186-188 (1993) 207
- [157] M.B. Maple, R.P. Dickey, J. Hermann, M.C. de Andrade, E.F. Freeman, D.A. Gajewski, R. Chau, J. Phys.: Condens. Matter, 8 (1996) 9773
- [158] P.D. Sacramento, P. Schlottmann, Phys. Rev. B, 43 (1991) 13294

Abbildungsverzeichnis

2.1	Spezifischer Widerstand von $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$	9
2.2	Phasendiagramm nach Doniach	11
2.3	Phasendiagramm nach Millis	15
3.1	Schematischer Aufbau eines ^3He -Kryostaten.	18
3.2	Absorptionsfähigkeit von Aktivkohle	24
3.3	Tieftemperaturstufe des ^3He -Einsatzes, Ansicht 1	29
3.4	Tieftemperaturstufe des ^3He -Einsatzes, Ansicht 2	30
3.5	Die verwendete Druckzelle	32
3.6	Temperaturabhängiger Widerstand eines $4.7\text{k}\Omega$ Philips-RC31-Widerstandes bei verschiedenen Drücken.	38
3.7	Probenaufbau im Druckzylinder.	39
3.8	Temperaturverlauf in der Probe	43
4.1	Die PrNi_2Al_3 -Struktur von CePd_2Al_3	51
4.2	Spezifischer Widerstand von CePd_2Al_3	52
4.3	Magnetische spezifische Wärme von CePd_2Al_3	53
4.4	NQR-Spektren des $J=\pm 3/2 \Leftrightarrow J=\pm 5/2$ Überganges im ^{27}Al	55
4.5	Phasendiagramm des CePd_2Al_3	56
4.6	Anisotrope Kompressibilität von CePd_2Al_3	57
4.7	Magnetisierung von CePd_2Ga_3	58
4.8	Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3	59
4.9	Phasendiagramm von CePd_2Ga_3	60
4.10	Druckuntersuchungen an $\text{CePd}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3$	62
4.11	Magnetisierung von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$	63
4.12	Phasendiagramm von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$	64
5.1	Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3	68
5.2	Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 , vergrößerte Darstellung	69
5.3	Reduzierte spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 , vergrößerte Darstellung	69
5.4	Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 unter Druck, Präparation 1	70
5.5	Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 unter Druck, Präparation 2	71
5.6	Reduzierte spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 unter Druck, Präparation 1	71
5.7	Reduzierte spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 unter Druck, Präparation 1, normiert auf den Wert bei 3 K	72
5.8	AC-Suszeptibilität von CePd_2Ga_3 bei Nulldruck	73
5.9	Elektrischer Widerstand von CePd_2Ga_3 bei 1.6 GPa	73

5.10	Magnetischer Anteil der spezifischen Wärme von CePd_2Ga_3 , und die nach dem Mean-Field Resonant-Level Modell berechnete spezifische Wärme	76
5.11	Phasendiagramm von CePd_2Ga_3	77
5.12	Spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 in der Nähe von 2.32 GPa	78
5.13	Druckabhängigkeit der Kondo-Temperatur von CePd_2Ga_3	79
5.14	Reduzierte spezifische Wärme von CePd_2Ga_3 mit den Beiträgen der ferromagnetischen Spinwellen und dem Resonant-Level Mean-Field Modell	80
5.15	Korrigierte magnetische Entropie von CePd_2Ga_3 unter Druck	82
6.1	Spezifische Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$	86
6.2	Spezifische Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ unter Druck, $p < 0.7$ GPa	87
6.3	Spezifische Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ unter Druck, $0.7 \text{ GPa} < p < 1.9 \text{ GPa}$	87
6.4	Spezifische Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ unter Druck, $p > 1.8 \text{ GPa}$	88
6.5	Reduzierte spezifische Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ unter Druck	89
6.6	Phasendiagramm von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$	90
6.7	Sommerfeldkoeffizient von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$	93
6.8	Entropie von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ bei verschiedenen Drücken.	95
6.9	Spezifische Wärme von $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$ in der Nähe des quantekritischen Punktes	96
6.10	Vergleich der Daten zum Phasendiagramm von $\text{CePd}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3$. . .	99
A.1	Lösung des Relaxationsproblems	106
A.2	Die relative Lage des Zeitpunktes, zu dem die Impulshöhe bestimmt werden muss.	108

Dank

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Eichler für die Betreuung dieser Arbeit. Seine stete Diskussionsbereitschaft und seine interessanten Anregungen haben den Fortgang dieser Arbeit wesentlich gefördert.

Herrn Prof. Dr. A. Hangleiter, geschäftsführenden Leiter des Instituts für Technische Physik der TU Braunschweig, danke ich für die Möglichkeit, die notwendigen Messungen an diesem Institut durchführen zu können.

Bei Herrn Prof. Dr. E. Bauer, TU Wien, bedanke ich mich für die Überlassung des CePd_2Ga_3 , und Herrn Dr. S. Süllo, TU Braunschweig, danke ich für die Herstellung des $\text{CePd}_2\text{Al}_2\text{Ga}$.

Der Institutswerkstatt unter der Leitung von Herrn Mechanikermeister F. Werner gilt mein Dank für die sehr gute Zusammenarbeit. Besonders natürlich für die zuverlässige und sorgfältige Anfertigung des Kryostateneinsatzes und der Druckzelle.

Allen Verantwortlichen der Heliumverflüssigungsanlage möchte ich für die reibungslose Versorgung mit flüssigem Helium danken.

Für die immer freundliche Atmosphäre und überaus gute Zusammenarbeit in der „Arbeitsgruppe Eichler“ danke ich allen gegenwärtigen und ehemaligen Doktoranden und Diplomanden. Besonders gilt mein Dank Anja und Torsten. Die Diskussionen, die wir geführt haben, waren nicht nur sehr hilfreich beim Verständnis des Phänomens der Schwere-Fermionen-Systeme sondern haben auch manches Mal zu herzlichem Gelächern geführt. Bei allen nicht genannten Mitarbeitern des Institutes möchte ich mich für die gute und stets sehr freundliche Zusammenarbeit während der letzten Jahre bedanken.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Juliane für ihr Verständnis und ihre Geduld.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Lebenslauf

Name: Helmut Johannes Neemann

Anschrift: Ludwigstraße 35
38106 Braunschweig

Geburtsort: Aurich

Geburtsdatum: 25. April 1970

Familienstand: ledig

Werdegang:

1976-1980 Grundschule Riepe

1980-1982 Orientierungsstufe Ihlow

1982-1986 Realschule Ihlow

1986-1989 Fachgymnasium Aurich, Abschluss mit dem Abitur

10/89-03/97 Studium der Physik an der TU Braunschweig. Diplomarbeit im
Institut für Technische Physik: „Kalorimetrische Untersuchungen an
 CeAl_3 “
Abschluss des Studiums als Diplom-Physiker

08/97-08/98 Ersatzdienst im Jugenddorf Christophorusschule in Braunschweig

seit 10/98 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Technische Physik